



СИДОРЕНКО ГЕОРГИЙ ВАСИЛЬЕВИЧ

**ПАРООБРАЗОВАНИЕ И ТЕРМОРАСПАД
β-ДИКЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ
РЯДА АКТИНИДОВ И ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ.
РОЛЬ НЕЙТРАЛЬНОГО ЛИГАНДА**

02.00.14 – радиохимия

АВТОРЕФЕРАТ

*диссертации на соискание учёной степени
доктора химических наук*

24 ФЕВ 2011

Санкт-Петербург – 2011

Работа выполнена в ФГУП «НПО “Радиевый институт им. В.Г. Хлопина”»

Официальные оппоненты:

Бердонос Сергей Серафимович

доктор химических наук (химический факультет
Московского государственного университета
им. М.В. Ломоносова, Москва)

Смирнова Елена Александровна

доктор химических наук (Федеральное государственное
унитарное предприятие «НПО “Радиевый институт им. В.Г. Хлопина”», Санкт-Петербург)

Юсов Александр Борисович

доктор химических наук (Учреждение Российской
академии наук «Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН», Москва)

Ведущая организация:

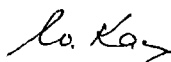
**Учреждение Российской академии наук
«Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского РАН», Москва**

Защита диссертации состоится 7 апреля 2011 г. в 11 часов
на заседании диссертационного совета Д 201.007.01
при ФГУП «НПО “Радиевый институт им. В.Г. Хлопина”»
по адресу: 194021, Санкт-Петербург, 2-ой Муринский пр., 28.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке
ФГУП «НПО “Радиевый институт им. В.Г. Хлопина”».

Автореферат разослан 25 января 2011 г.

Ученый секретарь совета Д 201.007.01
кандидат химических наук



Ю.Л. Каминский

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Газофазные процессы широко используются в химии и технологии металлов, например для получения полупроводниковых материалов и высокочистых переходных металлов путем осаждения из газовой фазы, разделения изотопов, разделения и очистки металлов методами дистилляции и сублимации, газохроматографического анализа металлов в форме летучих соединений. Одним из факторов, сдерживающих использование в аналогичных целях соединений радиоэлементов, является ограниченность круга известных летучих соединений и информации об их свойствах, недостаточное понимание взаимосвязи между составом, строением, способностью к парообразованию, термической стабильностью и путями термического распада соединений.

Характерными представителями летучих координационных соединений металлов, включая актиниды и ряд продуктов деления, являются β -дикетонаты. Для координационно-насыщенных β -дикетонатов металлов закономерности парообразования (прежде всего рост летучести при замещении алкильных групп β -дикетона на перфторалкильные) были в целом сформулированы, однако парообразование координационно-ненасыщенных β -дикетонатов, склонных к олигомеризации и аддуктообразованию (а именно такие свойства характерны для β -дикетонатов многих актинидов и продуктов деления), было изучено значительно меньше. В литературе аддуктообразование рассматривалось обычно лишь как способ подавления координационной олигомеризации, гидратации и гидролиза координационно-ненасыщенных соединений, а также как путь повышения эффективности извлечения металлов при их жидкостной экстракции хелатирующими лигандами, такими как β -дикетоны. Вместе с тем, роль нейтрального лиганда может быть значительно более разнообразной. Химическая модификация β -дикетонатных комплексов нейтральными лигандами открывает дополнительные возможности для целенаправленного регулирования летучести и термостабильности комплексов, условий и направлений их термического распада, что позволило бы расширить области потенциального использования данных соединений. Применительно к актинидам и типичным продуктам деления эти возможности систематически не исследовались. В частности, детально не анализировалось влияние природы нейтрального лиганда на давление пара аддуктов. Не было ясности и в том, насколько уникальны β -дикетоны как лиганды для дизайна летучих соединений и можно ли, используя аддуктообразование, получить высоколетучие соединения на основе «обычных» солей металлов. Данные сведения необходимы для выяснения практически важных вопросов:

каковы границы круга летучих координационных соединений того или иного металла? Какой минимальной температуры парообразования (при заданном давлении пара) можно достичь за счет целенаправленного подбора лигандов? Какого давления пара можно достичь до начала заметного разложения? Какие материалы могут быть получены путем газофазного термоллиза летучих комплексов? В настоящей работе для поиска ответов на эти вопросы предпринято систематическое изучение влияния нейтрального лиганда на парообразование и термораспад летучих комплексов ряда актинидов и продуктов деления.

Цель и задачи работы. Основной целью работы являлось развитие химии летучих координационных соединений актинидов и продуктов деления и расширение областей их потенциального использования. В качестве пути достижения цели была выбрана химическая модификация летучих комплексов нейтральными лигандами, а в качестве объектов – характерные представители актинидов (U, Np, Pu) и продуктов деления (РЗЭ как *f*-элементы и жесткие кислоты по Пирсону; Tc как характерный *d*-элемент и мягкая кислота) как металлы-комплексообразователи и β-дикетоны в качестве основных ацидолигандов. В рамках поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1) для выбранных элементов синтезировать представительный ряд летучих β-дикетонатных комплексов (как содержащих, так и не содержащих нейтральные лиганды) и родственных соединений, изучить строение синтезированных комплексов;

2) оценить способность синтезированных соединений к парообразованию методами препаративной сублимации и тензиметрии, исследовать их состояние в газовой фазе;

3) проанализировать влияние нейтрального лиганда и ацидолиганда на летучесть и термическую устойчивость синтезированных комплексов, а также на направления их термического распада;

4) для ряда элементов (РЗЭ, Tc) получить металлсодержащие покрытия методом термического разложения паров веществ на нагретой поверхности с использованием представительного ряда исходных летучих соединений, исследовать состав и свойства покрытий.

Научная новизна. В процессе выполнения работы впервые синтезировано и охарактеризовано свыше 50 новых летучих соединений, включая новые группы летучих комплексов: β-дикетонаты Np(VI) и Pu(VI), карбонил-β-дикетонаты технеция, что позволило существенно расширить круг летучих соединений радиоэлементов, оценить его границы и достижимые параметры парообразования.

Для β -дикетонатов Np(VI) и Pu(VI) выявлена определяющая роль нейтрального лиганда в стабилизации шестивалентного состояния. Впервые систематически исследовано строение летучих координационных соединений уранила с применением метки ^{18}O . Для 40 соединений впервые получены данные по температурной зависимости давления насыщенных паров. На примере β -дикетонатов уранила впервые проанализировано влияние природы нейтрального лиганда на летучесть аддуктов. Впервые предложено использовать подачу паров слабокоординирующегося нейтрального лиганда для стимулирования испарения координационно-ненасыщенных β -дикетонатов, склонных к олигомеризации. Впервые исследовано состояние ряда летучих соединений актинидов, РЗЭ и технеция в газовой фазе с использованием комбинации методов газовой ИК спектроскопии (включая метод матричной изоляции) и масс-спектрометрии. Проведено первое детальное исследование разнолигандных комплексов Tc(I) в аспекте их летучести.

Исследование вносит существенный вклад в формирование химии летучих координационных соединений радиоэлементов как перспективного направления радиохимии.

Практическая значимость. Полученные в работе результаты позволяют более осознанно подходить к выбору соединений и условий для технологий, предусматривающих перевод соединений в газовую фазу, а также включающих экстракцию сверхкритическими флюидами – промежуточного процесса между испарением (сублимацией) и жидкостной экстракцией. Селективное аддуктообразование с нелетучим лигандом открывает дополнительные возможности по разделению радиоэлементов сублимационными методами, в частности, для отделения плутония от урана с целью аналитического определения. Аддуктообразование со слабыми нейтральными лигандами позволяет обратимо варьировать летучесть комплекса в диапазоне до двух порядков, что расширяет возможности газовой фазы процессов. Данные по синтезу и парообразованию летучих соединений уранила представляют интерес для лазерного разделения изотопов. Существенно повышен достигнутый уровень летучести хелатов РЗЭ, что представляется важным для разделения изотопов классическими газовыми методами. Впервые установлена возможность получения покрытий фторидов и фосфатов РЗЭ путем газовой термолитической реакции летучих хелатов, продемонстрировано влияние нейтрального лиганда на направление термораспада. Данные по осаждению покрытий на основе РЗЭ могут найти применение при разработке процессов получения люминесцентных, диэлектрических и иных материалов. По-

лученные технeciевые покрытия по своим характеристикам, включая экологические (устойчивость к растворению в морской воде), перспективны для защиты от биологического обрастания ответственных узлов устройств, эксплуатируемых в морской воде. Результаты и выводы работы могут быть использованы в учебных курсах по радиохимии, неорганической и координационной химии, включены в монографии и справочники.

Положения, выносимые на защиту:

1) методики синтеза, результаты идентификации и данные по строению представительной серии β -дикетонатных комплексов U(VI), Np(IV), Np(VI), Pu(VI), PЗЭ(III), Tс(I) и ряда родственных соединений;

2) результаты комплексного исследования парообразования синтезированных соединений (поведение при сублимации, условия препаративной сублимации, температурная зависимость давления насыщенных паров, данные о состоянии исследованных соединений в газовой фазе) в зависимости от их состава;

3) данные по газофазному термическому распаду β -дикетонатов PЗЭ и разнолигандных комплексов Tс(I), по химическому, фазовому составу и свойствам образующихся покрытий, по условиям осаждения и последующей обработки покрытий, обеспечивающие требуемый состав и свойства покрытий;

4) выявленные закономерности многостороннего влияния нейтрального лиганда на свойства комплексов (стабилизация валентных состояний; влияние на летучесть, термическую устойчивость, направления термораспада).

Личный вклад автора. Автором самостоятельно проведена экспериментальная работа по синтезу, химическому анализу, ИК спектроскопическому исследованию, изучению парообразования β -дикетонатов уранила, аддуктов нитрата уранила, сконструирована установка и проведены измерения давления насыщенного пара серии β -дикетонатов уранила. Под непосредственным руководством автора и при его личном участии проведены работы по синтезу и исследованию аддуктов трифторацетата уранила, β -дикетонатов Np(IV) и (VI), β -дикетонатов и дитиокарбаматов PЗЭ, летучих разнолигандных соединений Tс(I), по осаждению и исследованию покрытий на основе PЗЭ и Tс. Масс-спектры измерены при непосредственном участии автора и интерпретированы лично автором. Автор готовил препараты для измерений методами ЯМР спектроскопии, матричной изоляции, рентгенографии, рентгеноструктурного анализа, участвовал в интерпретации полученных результатов. Автор внес определяющий вклад в разработку плана исследований, анализ полученных результатов, формулирование выводов и подготовку публикаций по теме диссертации.

Апробация работы. Материалы работы были представлены на Всесоюзных совещаниях «Строение, свойства и применение β -дикетонатов металлов» (1981, 1984, 1989), XXII Международной конференции по координационной химии (Будапешт, 1982), III Всесоюзном совещании «Спектроскопия координационных соединений» (Краснодар, 1984), III Всесоюзной конференции по химии урана (Москва, 1985), III Всесоюзной конференции «Химия нептуния и плутония» (Ленинград, 1987), Международной конференции «Актиниды-89» (Ташкент, 1989), международных симпозиумах «Технеций, рений и другие металлы в химии и ядерной медицине» (Падуа, Италия, 1989; Брессаноне, Италия, 1994, 2006, 2010), XVII Всесоюзном Чугаевском совещании по химии комплексных соединений (Минск, 1990), X Всесоюзном совещании «Физические методы в координационной химии» (Кишинев, 1990), Российско-японском семинаре по технецию (Москва, 1996), Седьмом российско-финском симпозиуме по радиохимии (Санкт-Петербург, 2005), VI Российской конференции по радиохимии «Радиохимия-2009» (Москва, 2009). По материалам работы автору совместно с Е.К. Легиным и Д.Н. Суглобовым была присуждена Премия имени В.Г. Хлопина РАН 1995 г. за лучшие работы в области радиохимии.

Публикации. По теме работы выпущены 1 монография, 1 препринт, 37 статей в журналах, входящих в Перечень ВАК, получено 3 авторских свидетельства. Общее число основных публикаций по теме диссертации составляет 43.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, выводов и списка литературы (425 наименований). Работа изложена на 249 страницах, содержит 42 таблицы и 63 рисунка.

Список сокращений, используемых в работе

АА – анион ацетилацетона (2,4-пентандиона)

ГМФТА – гексаметилфосфортриамид

ГФА – анион гексафторацетилацетона (1,1,1,5,5,5-гексафтор-2,4-пентандиона)

ДММФ – диметилметилфосфонат

ДМСО – диметилсульфоксид

ДМЭ – 1,2-диметоксиэтан

ДПМ – анион дипивалоилметана (2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандиона)

ДЭДТК – диэтилдитиокарбамат-анион

ИК – инфракрасный

ПА – анион пивалоилацетона (5,5-диметил-2,4-гександиона)

ПТФА – анион пивалоилтрифторацетона (5,5-диметил-1,1,1-трифтор-2,4-гександиона)

РЗЭ – редкоземельные элементы
РСТА – рентгеноструктурный анализ
РФА – рентгенофазовый анализ
ТБФ – трибутилфосфат
ТГФ – тетрагидрофуран
ТИБФ – триизобутилфосфат
ТМФ – триметилфосфат
ТМФО – триметилфосфиноксид
ТЭФ – триэтилфосфат
ТФА – анион трифторацетилацетона (1,1,1-трифтор-2,4-пентандиона)
ЯМР – ядерный магнитный резонанс
bipy – 2,2'-бипиридин
en – 1,2-этилендиамин
phen – 1,10-фенантролин
py – пиридин

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Аналитический обзор

В обзоре сформулированы подходы к синтезу летучих координационных соединений актинидов, РЗЭ и технеция на основе анализа координационно-химических свойств данных металлов. Отмечены свойства ионов *f*-элементов, наиболее значимые для синтеза летучих соединений: жесткость по Пирсону, преимущественно ионный характер связей, большие ионные радиусы, высокие координационные числа, отсутствие фиксированной координационной геометрии (за исключением «иловых» ионов, имеющих линейное строение), склонность к координационной полимеризации за счет образования мостиковых связей. Обсуждается значение стерических и электронных факторов в химии летучих координационных соединений, сформулированы положения об определяющей роли пространственной экранировки центрального иона. Рассмотрены возможности экранировки донорными атомами лигандов, периферийными группами лигандов, проанализированы позитивные и негативные факторы аддуктообразования. Проведено сопоставление с Тс, существенно отличающимся от *f*-элементов по координационно-химическому поведению. Кратко приведены литературные данные по основным классам летучих координационных соеди-

нений f -элементов в свете сформулированных подходов и закономерностей. Более подробно обсуждаются β -дикетонаты f -элементов, являвшиеся основными объектами исследования в настоящей работе. Рассмотрены разнолигандные комплексы технеция, в которых одновалентное состояние атома металла стабилизировано карбонильными лигандами. Основное внимание уделено характеристикам парообразования соединений и их взаимосвязи с природой лигандов и молекулярной структурой, а также анализу путей термического распада комплексов.

Проведенный анализ показал, что, несмотря на большое число публикаций и глубокую проработку отдельных направлений, в целом химия летучих координационных соединений актинидов и продуктов деления требовала большей систематизации. В частности, имелось мало количественных данных по парообразованию этих соединений, практически отсутствовали сведения о состоянии и строении соединений в газовой фазе, не были очерчены границы круга летучих соединений (в частности, не была детально проработана возможность замены β -дикетонатных лигандов «простыми» анионами в сочетании с аддуктообразованием), а данные по газофазному термолизу были отрывочными. Особенно мало проработанным был вопрос о влиянии аддуктообразования на летучесть, устойчивость и термический распад комплексов. Указанные вопросы предопределили выбор как круга соединений для настоящей работы, так и направлений и методов их исследования.

Глава 2. Методика эксперимента

Основной объем экспериментов был проведен с β -дикетонатами – типичными летучими координационными соединениями, полученными для большинства металлов. Для исследований были выбраны β -дикетоны с различными комбинациями метильных, *трет*-бутильных и трифторметильных заместителей, представлявшие наиболее перспективными для синтеза летучих соединений. Подбор заместителей обеспечивал варьирование электронных и стерических характеристик лигандов в широком диапазоне. В качестве нейтральных лигандов был выбран представительный ряд О- и N-донорных соединений, различающихся дентатностью (моно- и бидентатные лиганды), полярностью, донорной способностью и размером молекул.

Для исследования были взяты характерные представители актинидов – U, Np и Pu. В связи с тем, что в работе делается упор на роль нейтрального лиганда в парообразовании и термораспаде летучих комплексов, из числа продуктов деле-

ния были выбраны редкоземельные элементы, для β -дикетонатов которых характерно аддуктообразование, и Tc(I), для которого также ожидалось существование аддуктов β -дикетонатов (одновалентное состояние Tc стабилизировалось карбонильными лигандами). Данный ряд охватывал широкий круг валентных состояний (I, III, IV, VI) и координационно-химических свойств металлов (*f*-элементы – жесткие кислоты; Tc – характерный *d*-элемент и мягкая кислота).

Для идентификации синтезированных соединений и определения их строения использовали методы химического анализа, ИК спектроскопии, электронной спектроскопии поглощения, спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии, РФА, РСТА.

В качестве основного метода была выбрана ИК спектроскопия, позволяющая исследовать соединения в различных состояниях (твердое, жидкость, газ; растворы в широком диапазоне концентраций; кристаллические и аморфные вещества). ИК спектроскопия особенно информативна при исследовании соединений уранила вследствие высокой интенсивности и характеристичности колебаний уранильной группы. Частота антисимметричных валентных колебаний (ν_3) уранильной группы коррелирует с донорной способностью лигандов и высокочувствительна к ее вариациям. Использование препаратов, меченных ^{18}O в уранильной группе, позволяет однозначно выявить полосы уранильных групп по наличию изотопного расщепления и обнаружить асимметрию уранильной группы по раздвоению полос колебаний формы $^{16}\text{O}=\text{U}=\text{}^{18}\text{O}$, что может предполагать участие уранильного атома кислорода в дополнительных взаимодействиях (координационная полимеризация, водородная связь). Таким образом, для соединений уранила ИК спектроскопия является эффективным аналитическим и структурным методом. С другой стороны, благодаря данному факту соединения уранила являются удобными моделями для изучения взаимосвязи состава, строения, летучести и термической устойчивости в системах с координационной полимеризацией и аддуктообразованием.

Для исследования летучих соединений в газовой фазе применяли методы ИК спектроскопии (включая метод матричной изоляции) и масс-спектрометрии (прямой ввод образца в источник, ионизация электронным ударом).

Для измерения давления паров летучих координационных соединений был выбран метод потока. При расчете давления пара из количества вещества, перенесенного известным объемом газа-носителя, принимали во внимание данные масс-спектрометрии и ИК спектроскопии о состоянии исследуемого соединения в газовой фазе.

Эксперименты по осаждению покрытий соединений РЗЭ проводили в цилиндрическом кварцевом реакторе, помещенном в термоградиентную печь. Осаждение технециевых покрытий проводили на наружную поверхность титановых трубок, насаженных на кварцевую трубку, внутри которой размещали нагреватель и термопару.

Осажденные покрытия исследовали методами химического анализа и РФА. В случае Тс покрытия также изучали с помощью электронного микроскопа и проводили их коррозионные испытания в модельной морской воде. Коррозионную стойкость оценивали по накоплению технеция в водной фазе.

Глава 3. β -Дикетонаты уранила

С целью систематического изучения свойств β -дикетонатных комплексов уранила, оценки границ круга летучих соединений данного класса и уровня достижимых давлений пара были синтезированы хелаты уранила с АА (I), ДПМ (II), ГФА (III), ПА (IV), ТФА (V), ПТФА (VI). Были исследованы три химические формы данных соединений: несольватированные β -дикетонаты (здесь и далее под словом «несольватированный» имеется в виду «не содержащий дополнительных лигандов»), аддукты с дополнительными лигандами и анионные трис- β -дикетонатные комплексы. Хелаты синтезировали по реакции уранилхлорида или -нитрата с калиевой солью β -дикетона [в случае III – по реакции метилата уранила с Н(ГФА)]. Аддукты получали взаимодействием соответствующих несольватированных соединений или их гидратов с нейтральными лигандами, либо в одну стадию из уранильной соли, нейтрального лиганда и β -дикетона. Большая часть синтезированных комплексов получена впервые.

Соединение I сублимируется в вакууме со значительным разложением ($\sim 200^\circ\text{C}$), остальные соединения могут быть сублимированы в вакууме практически без разложения (температуры сублимации для II–VI соответственно 170–180, 120, 190–200, 140–150, 170–180 $^\circ\text{C}$).

Для координационно-ненасыщенных несольватированных β -дикетонатов уранила следует ожидать образования олигомеров. В случае I на основании расщепления полосы ν_3 уранила в ИК спектрах был сделан вывод о димерном строении комплекса с образованием мостиковых связей через атомы О β -дикетона и заметно непараллельным расположением уранильных групп. Данное предположение подтверждено методом РСТА (рис. 1).

Моделирование показывает, что при плоском строении димера группа CH_3 при мостиковой карбонильной группе «накладывалась» бы на атом О АА-

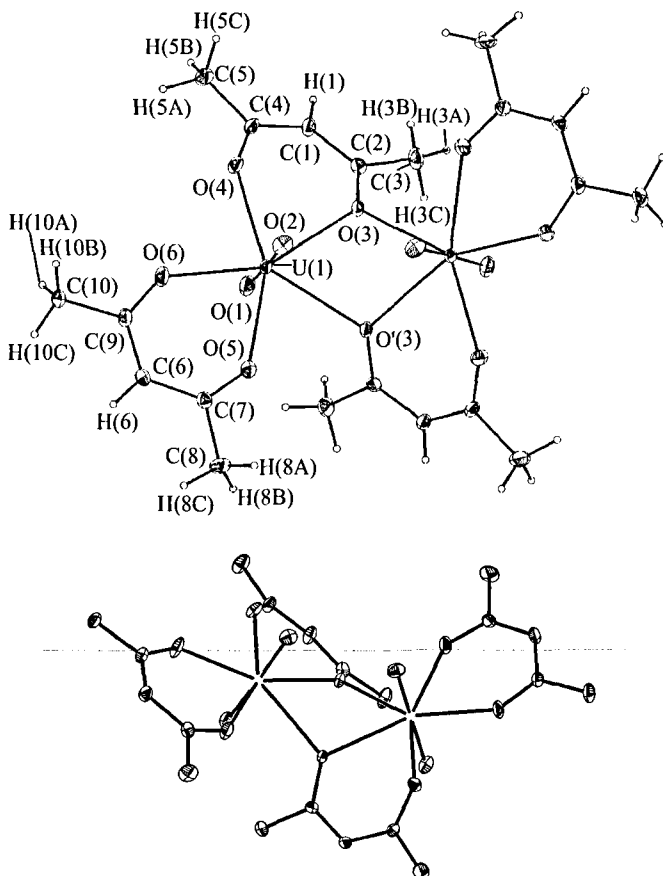


Рис. 1. Строение димера в структуре $[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3)_2]_2$. Молекула показана в двух разных ракурсах, чтобы проиллюстрировать деформации структуры. Длины связей, Å: U(1)–O(1) 1.775(6), U(1)–O(2) 1.776(6), U(1)–O(6) 2.309(5), U(1)–O(4) 2.330(5), U(1)–O(5) 2.341(6), U(1)–O(3) 2.484(5), U(1)–O'(3) 2.554(5).

лиганда соседнего фрагмента димера. Вывод атомов из стерического перекрытия осуществляется за счет значительных перегибов по линиям $\text{O}\cdots\text{O}$ в β -дикетонатном лиганде и в четырехугольнике U_2O_2 . При этом атомы O(2) сближаются практически на предельное расстояние, примерно соответствующее сумме их ван-дер-ваальсовых радиусов, – 2.88 Å. Таким образом, даже при минимальном объеме периферийных заместителей координационная димеризация $\text{UO}_2(\text{AA})_2$ стерически затруднена и сопряжена с большими структурными деформациями.

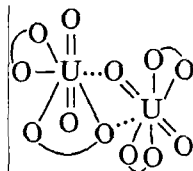
Неудивительно поэтому, что при переходе к более объемным заместителям CF_3 и CMe_3 данная структура перестает реализовываться. Наблюдаемая в ИК спектрах сильная асимметрия уранильной группы в сочетании с аномальным понижением частоты ν_3 и сравнительно высокой интенсивностью полосы ν_1 уранила, запрещенной в ИК спектре для изолированной симметричной уранильной группы (табл. 1), позволяет предполагать мостиковую координацию уранильного атома О. Рентгеноструктурный анализ показал, что структура представляет собой циклический тример, образующийся за счет малохарактерных для уранила взаимодействий $\text{U}\cdots\text{O}=\text{U}=\text{O}$ (рис. 2), и аналогична известной структуре III.

Таблица 1. Частоты валентных колебаний уранильных групп в ИК спектрах комплексов II–VI (см^{-1}). Звездочкой помечены атомы О, участвующие в координационном взаимодействии с атомом U

Колебание	II	III	IV	V	VI ^a
Симметричные уранильные группы					
$\nu_3(^{16}\text{O}=\text{U}=^{16}\text{O})$	—	—	925	930	937
$\nu_3(^{16}\text{O}=\text{U}=^{18}\text{O})$	—	—	909	913.5	921
$\nu_3(^{18}\text{O}=\text{U}=^{18}\text{O})$	—	—	882	885	892.5
$\nu_1(^{16}\text{O}=\text{U}=^{18}\text{O})$	—	—	814	828	827.5
Асимметричные уранильные группы					
$\nu_3(^{16}\text{O}^*=\text{U}=^{16}\text{O})$	889	914	889	904	909
$\nu_3(^{18}\text{O}^*=\text{U}=^{16}\text{O})$	884	912 ^b	889 ^b	904 ^b	906.5 ^b
$\nu_3(^{16}\text{O}^*=\text{U}=^{18}\text{O})$	857	882	851 ^b	867 ^b	873.5
$\nu_3(^{18}\text{O}^*=\text{U}=^{18}\text{O})$	846	872	851 ^b	867 ^b	866
$\nu_3(^{18}\text{O}^*=\text{U}=^{16}\text{O}) - \nu_3(^{16}\text{O}^*=\text{U}=^{18}\text{O})$	27	30	38	37	33
$\nu_1(^{16}\text{O}^*=\text{U}=^{16}\text{O})$	802	825	777	787	789
$\nu_1(^{16}\text{O}^*=\text{U}=^{18}\text{O})$	782	^b	777 ^b	787 ^b	776
$\nu_1(^{18}\text{O}^*=\text{U}=^{16}\text{O})$	768 пл	785 ^b	734 ^b	749.5 ^b	750.5 ^b
$\nu_1(^{18}\text{O}^*=\text{U}=^{18}\text{O})$	755	785 ^b	734 ^b	749.5 ^b	750.5 ^b

^a Раствор 0.02 моль/л в бензоле; в остальных случаях – твердые препараты. ^b Полосы не разрешаются. ^в Маскируется полосой колебаний лиганда.

Сосуществование «симметричных» и «асимметричных» уранильных групп в IV–VI можно объяснить реализацией димеров следующего строения (показано схематично, монокристаллы для рентгеноструктурного анализа получить не удалось):



Согласно ИК спектрам, тримеры соединения **II** обратимо диссоциируют в бензольном растворе по мере разбавления. В газовую фазу, как показано путем измерения ИК спектров газообразных и матрично-изолированных препаратов, соединение переходит в мономерной форме с симметричным строением уранильной группы и «нормальным» (не пониженным) значением частоты ν_3 . В то же время в случае соединения **VI**, также исследованного методами газовой ИК спектроскопии и матричной изоляции, димеры частично сохраняются и в газовой фазе.

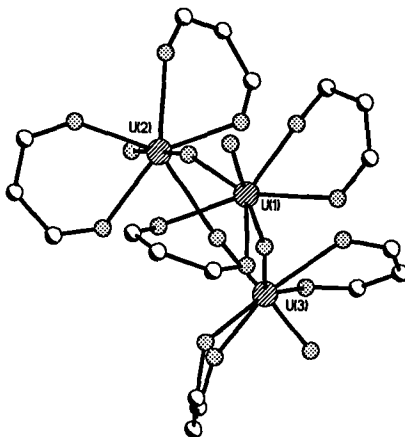


Рис. 2. Строение тримера **II**, по данным РСтА. *tert*-Бутильные заместители и метиновые атомы Н не показаны.

При аддуктообразовании с апротонными лигандами асимметрия уранильной группы исчезает, а значения наблюдаемых частот (в бензольном растворе) четко коррелируют с донорной способностью лигандов. Небольшая асимметрия наблюдается лишь в спектре твердого аддукта **VI**·ГМФТА. Асимметрия не фиксируется в спектре раствора и газообразного препарата, однако наблюдается в спектре матрично-изолированного препарата. Данную асимметрию мы связываем с пространственными искажениями вследствие стерических взаимодействий разветвленных периферийных групп лигандов. Наличие таких искажений («гофрировка» экваториальной плоскости, перегибы хелатных колец по линии $O \cdots O$) подтвердил РСтА **VI**·ГМФТА в сравнении с комплексом **V**·ТМФ, характеризующимся меньшим объемом периферийных заместителей (рис. 3, 4).

В то же время в аддуктах **II** с водой и спиртами также наблюдаются асимметрия уранильной группы и аномальное понижение ее частоты. Эти эффекты выражены в меньшей степени, чем в несольватированном соединении **II**, и объяснены образованием водородных связей между протоном нейтрального лиганда и уранильным атомом кислорода.

Аддукты нефторированных β -дикетонатов уранила даже с сильными нейтральными лигандами сублимируются в вакууме с частичной или полной потерей лиганда. Лишь в случае ГМФТА и ТМФО основную часть комплекса удается сублимировать без разложения. При переходе к «частично фторированным» β -дикетонатам и особенно к гексафторацетилацетонату круг летучих аддуктов,

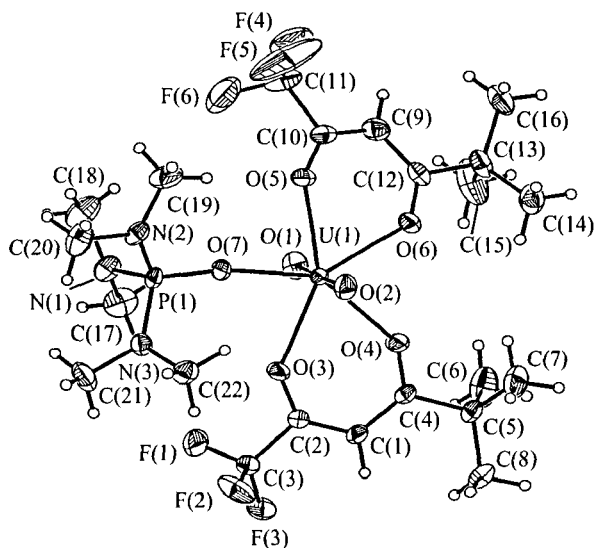


Рис. 3. Молекулярная структура VI-ГМФА в кристалле. Длины связей, Å: U=O 1.766(2), 1.768(2); U-O_{ПТФА} 2.378(2)–2.402(2); U-O_{ГМФА} 2.316(2).

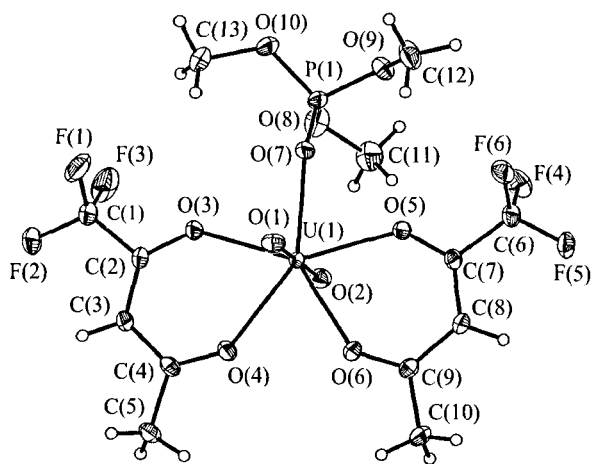


Рис. 4. Молекулярная структура V-ТМФ в кристалле. Длины связей, Å: U=O 1.774(3); U-O_{ТФА} 2.361(3)–2.385(3); U-O_{ТМФ} 2.377(2).

способных к конгруэнтной сублимации, значительно расширяется. Данная тенденция может быть обусловлена как более прочным связыванием нейтрального лиганда вследствие уменьшения основности β-дикетонатного аниона, так и меньшими температурами парообразования вследствие более высокой летучести фторированных β-дикетонатов. Измерение ИК спектров паров аддуктов VI с ГМФА, ДМСО и ТМФ подтвердило их переход в газовую фазу в недиссоциированной форме, а при насыщении газовой фазы парами нейтрального лиганда удастся также перевести в газовую фазу аддукты с EtOH, ТГФ и ру.

Третьей химической формой β-дикетонатов уранила являются анионные трис-комплексы с протокатионами Na, K, Cs и Ba. Комплексы сублимируются в вакууме с разложением. ИК спектроскопический анализ данных комплексов выявил существенную асимметрию уранильной группы, объясненную взаимодействием уранильного

атома О с внешнесферным катионом. Это подтвердилось при РСТА комплекса $\text{CsUO}_2(\text{ПТФА})_3 \cdot 1.5\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (при получении монокристаллов образовался кристаллосольват). В данном комплексе сохраняется характерное для β -дикетонатов уранила экваториальное координационное число уранила 5 (рис. 5), несмотря на потенциальную бидентатность третьего ПТФА-лиганда. Связь $\text{U}=\text{O}$, участвующая во взаимодействии с катионом Cs, несколько удлинена по сравнению со «свободной» связью $\text{U}=\text{O}$.

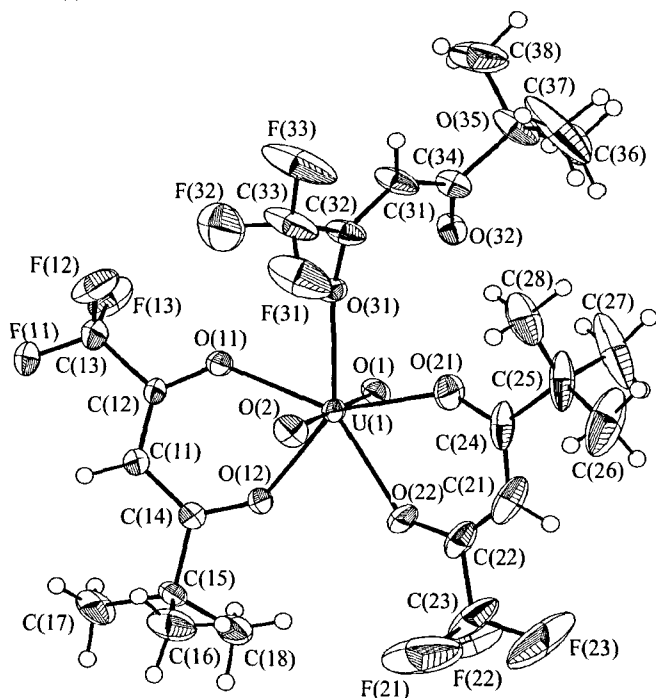


Рис. 5. Структура комплексного анниона в $\text{CsUO}_2(\text{ПТФА})_3 \cdot 1.5\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Длины связей, Å: $\text{U}=\text{O}$ 1.772(4), 1.787(2); $\text{U}-\text{O}_{\text{ПТФА-бидентг.}}$ 2.357(3)–2.394(3); $\text{U}-\text{O}_{\text{ПТФА-монодентг.}}$ 2.309(3).

С целью изучения β -дикетонатов уранила в газовой фазе нами были измерены их масс-спектры. Для соединений I и IV–VI были зафиксированы слабые пики биядерных ионов, что указывает на частичное сохранение димерной формы при переходе в газовую фазу. Отметим, что условия записи масс-спектра (высокий вакуум, ненасыщенный пар) по сравнению с условиями записи ИК спектра более благоприятны для диссоциации димеров (и аддуктов). В масс-спектрах аддуктов нефторированных β -дикетонатов с ТМФО относительная интенсивность пиков ионов, содержащих ТМФО, была незначительна. При переходе к фторированным β -дикетонатам ионы, содержащие ТМФО, становились преобладаю-

щими. Ионы, содержащие нейтральный лиганд, были также зафиксированы в масс-спектрах аддуктов V с другими сильными нейтральными лигандами. В масс-спектрах анионных трис-комплексов были обнаружены ионы, содержащие одновременно атомы урана и щелочного металла.

Фрагментация молекулярных ионов фторированных β-дикетонатов уранила (в меньшей степени VI) протекает с миграцией фтора к атому урана. При фрагментации V был обнаружен ряд низкоэнергетических перегруппировок молекулярного иона. Этот факт коррелирует с пониженной термической устойчивостью соединения V по сравнению с VI. В масс-спектрах также был зафиксирован ряд термических эффектов: отщепление частицы $(\text{HL} - \text{H}_2\text{O})_2$ ($\text{HL} - \beta$ -дикетон) от комплексов с β-дикетонами, содержащими группу CH_3CO , а также постепенное перераспределение кислородной изотопной метки, первоначально содержащейся в уранильной группе, с ее вхождением в β-дикетонатный лиганд.

С учетом результатов исследования комплексов методами газовой ИК спектроскопии и масс-спектрометрии было проведено тензиметрическое изучение серии β-дикетонатов уранила и их аддуктов. Результаты представлены в табл. 2 и на рис. 6 (в сравнении с имеющимися литературными данными).

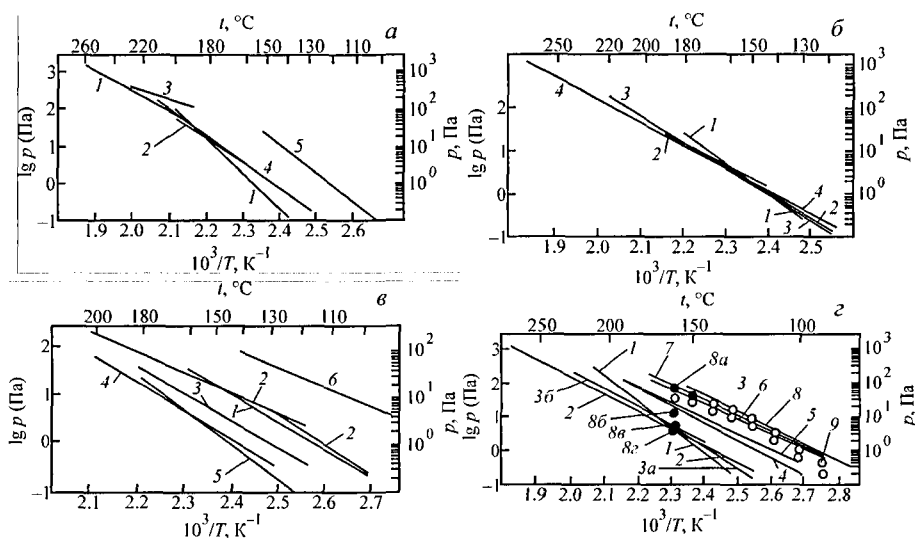


Рис. 6. Температурная зависимость давления насыщенных паров β-дикетонатов уранила. а: 1–3 – II, 4 – VI, 5 – III (2, 3, 5 – литературные данные); б: 1 – V-ДМСО, 2 – V-ГМФТА, 3 – VI-ДМСО, 4 – VI-ГМФТА; в: 1 – V-ТМФ, 2 – V-ДММФ, 3 – V-ТИБФ, 4 – V-ТБФ, 5 – V-ТМФО; г: 6 – III-ТМФ (6 – литературные данные); 1 – VI; 2 – VI-ГМФТА; 3 – VI-ДМСО (3а – твердый, 3б – жидкий); 4–9 – газ-носитель насыщен парами нейтрального лиганда: 4 – ру, 5 – ТМФ, 6 – EtOH, 7 – ТГФ, 8 – Et₂O, 8а–8г – результаты последовательных измерений после удаления эфира из газа-носителя, 9 – CH₃CN.

Таблица 2. Температурная зависимость давления насыщенных паров β -дикетонатов уранила и их аддуктов (A и B – коэффициенты уравнения $\lg P [\text{Па}] = -A/T + B$)

Соединение	A	B	Интервал T, K	Число точек	$\Delta H^0_{\text{вар}}$ кДж/моль
II(т)	9670 ± 200	22.5 ± 0.5	413–473	24	185 ± 4
II(ж)	5270 ± 203	13.1 ± 0.4	473–533	15	101 ± 4
VI*	7206 ± 145	17.2 ± 0.3	403–483	39	
V·ГМФТА(т)	6205 ± 224	15.0 ± 0.6	393–423	15	119 ± 4
V·ГМФТА(ж)	5251 ± 184	12.8 ± 0.4	423–463	9	100 ± 4
V·ТМФО	7246 ± 188	17.3 ± 0.5	393–453	24	139 ± 4
V·ДМСО	7127 ± 178	17.1 ± 0.4	403–453	20	136 ± 3
V·ДММФ(т)	6087 ± 182	15.8 ± 0.5	373–398	14	116 ± 3
V·ДММФ(ж)	4293 ± 85	11.35 ± 0.20	398–473	25	82 ± 2
V·ТМФ	5676 ± 114	14.6 ± 0.3	373–433	39	109 ± 2
V·ТБФ	6100 ± 153	14.7 ± 0.4	403–473	32	117 ± 3
V·ТИБФ	5641 ± 104	13.99 ± 0.25	393–453	23	108 ± 2
VI·ГМФТА	5205 ± 43	12.60 ± 0.10	393–543	46	100 ± 1
VI·ДМСО(т)	6614 ± 297	16.0 ± 0.7	393–421	9	127 ± 6
VI·ДМСО(ж)	5438 ± 88	13.24 ± 0.19	421–473	23	104 ± 2
VI·py	5277 ± 87	13.46 ± 0.21	383–463		
VI·ТМФ	4648 ± 48	12.06 ± 0.18	383–453		
VI·ТГФ	4662 ± 69	12.66 ± 0.17	363–453		
VI·Et ₂ O	4864 ± 110	13.29 ± 0.28	353–423		
VI·EtOH	4509 ± 89	12.18 ± 0.22	363–443		

* «Кажущееся» давление пара, рассчитанное из количества вещества, перенесенного фиксированным объемом газа-носителя, в предположении мономерного состава пара.

При переходе от II к VI (введение фторированного заместителя) не наблюдается ожидаемого роста летучести. Это, очевидно, связано с повышением прочности образующихся координационных олигомеров. Другим важным следствием олигомеризации VI является то, что аддуктообразование VI не приводит к снижению летучести, ожидаемому вследствие того, что молекула «утяжеляется», а образующаяся донорно-акцепторная связь сообщает молекуле полярность. Напротив, в ряде случаев аддукты оказываются существенно более летучими, чем несольватированная форма. Летучесть повышается при снижении основности нейтрального лиганда и уменьшении его размера. Благоприятно сказывается и разветвленное строение нейтрального лиганда.

Дополнительные возможности по стимулированию испарения олигомерных β -дикетонатов уранила (показано на примере VI) появляются при проведении

испарения в токе паров «слабых» нейтральных лигандов, которые сами по себе плохо удерживаются в координационной сфере. На примере Et_2O показано, что при прекращении подачи нейтрального лиганда измеряемое давление пара постепенно снижается примерно на 2 порядка до уровня, характерного для не-сольватированного соединения, т.е. появляется возможность в рамках одного процесса обратимо «управлять» летучестью комплекса в широких пределах.

На основании совокупности наших результатов с учетом литературных данных можно заключить, что для достижения минимальных температур эффективного парообразования оптимальной является комбинация фторированных β -дикетонатов со «слабыми» нейтральными лигандами. Однако основность нейтрального лиганда должна быть достаточной для подавления олигомеризации, хотя бы в присутствии избытка лиганда. Этот фактор и определяет границы круга летучих β -дикетонатов уранила и достижимый уровень их летучести. С другой стороны, с точки зрения термической устойчивости при сублимации наилучшие результаты получены с комплексом VI-ГМФТА, что мы связываем не только с высокой основностью нейтрального лиганда, но и с эффективной экранировкой реакционноспособных групп разветвленной периферией β -дикетонатного и нейтрального лигандов. Таким образом, на примере уранильных соединений прослежено влияние нейтрального лиганда на летучесть и термическую устойчивость комплексов.

Задачей наших дальнейших работ с летучими соединениями уранила было выяснить, насколько уникальны β -дикетонаты как лиганды для дизайна летучих соединений и можно ли, используя аддуктообразование, получить высоколетучие соединения на основе солей уранила с более простыми анионами.

Глава 4. Аддукты нитрата и трифторацетата уранила

Соединения получали взаимодействием соответствующей соли уранила с нейтральным лигандом в водном или спиртовом растворе. Из аддуктов трифторацетата уранила только аддукт с ГМФТА состава $\text{UO}_2(\text{CF}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{ГМФТА}$ сублимировался в вакууме практически без разложения (температура около 200°C). Сублимация аддукта с ДМСО [исходный состав $\text{UO}_2(\text{CF}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{ДМСО}$] протекла со значительным разложением, причем состав сублимата отвечал соотношению $\text{UO}_2(\text{CF}_3\text{COO})_2 : \text{ДМСО} = 1 : 1$. В случае phen [состав комплекса $\text{UO}_2(\text{CF}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{phen}$] состав сублимата был идентичен исходному, однако основная часть комплекса при сублимации претерпевала глубокий пиролиз.

В случае производных уранилнитрата комплексы с ТМФО, ГМФТА (1 : 2) и phen (1 : 1), а также комплекс $\text{UO}_2(\text{NO}_3)(\text{NCS}) \cdot 2\text{ГМФТА}$ сублимируются в вакууме с выходом 25–50%, причем состав сублимата идентичен исходному. В случае

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TЭФ}$ сублимат был получен в следовом количестве, однако при проведении процесса в токе паров ТЭФ выход удалось повысить до ~15%.

Строение аддуктов трифторацетата уранила исследовано методами ИК спектроскопии (с введением меток ^{18}O в уранильную и трифторацетатную группы) и ЯМР. Показано, что в $\text{UO}_2(\text{CF}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{ГМФТА}$ один анион координирован бидентатно, другой – монодентатно, а в $\text{UO}_2(\text{CF}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{ДМСО}$ и $\text{UO}_2(\text{CF}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{phen}$ оба аниона монодентатны.

Аддукты уранилнитрата изучены методом масс-спектрометрии. Преобладающими формами в газовой фазе в условиях масс-спектрометрического эксперимента являются аддукты состава 1 : 1. Зафиксированы перегруппировки с выбросом этилнитрата с случае $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TЭФ}$ и метилнитрата в случае $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ГМФТА}$, не имеющие аналогов в масс-спектрах других координационных соединений и подразумевающие взаимодействие между координированными лигандами (ацидо- и нейтральным). Данное поведение коррелирует с образованием бутилнитрата при термическом разложении $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TБФ}$ и является примером активной роли нейтрального лиганда при деструкции комплекса.

Таким образом, при использовании соединений уранила с анионами сильных кислот аддуктообразование не позволяет достичь того же уровня летучести, как с β -дикетонатами. Преимуществами β -дикетонатов в этом плане, очевидно, являются большое расстояние между донорными атомами, эффективная делокализация отрицательного заряда по хелатному кольцу, меньшая склонность к монодентатной координации и образованию мостиков, стерические препятствия для координационной полимеризации, лучшая экранировка реакционноспособных групп. Следует отметить также, что β -дикетонаты уранила по сравнению с «обычными» солями лучше удерживают нейтральные лиганды при вакуумной сублимации, что, по нашему мнению, связано с относительной затрудненностью координационной полимеризации β -дикетонатов, которая является «движущей силой» отщепления нейтральных лигандов.

Глава 5. β -Дикетонаты трансурановых элементов(IV, VI)

После выяснения тенденций, характеризующих зависимость летучести и термической устойчивости β -дикетонатов уранила и их аддуктов от природы β -дикетона и нейтрального лиганда, следующими задачами работы были:

1) выяснение возможности получения летучих β -дикетонатов Np(VI) и Pu(VI) [с учетом более высокой окислительной способности указанных актинидов(VI) по сравнению с уранилом], изучение их свойств в сравнении с уранилом;

2) сопоставление β -дикетонатов актинидов(IV) и (VI), прежде всего с точки зрения аддуктообразования и поведения аддуктов при сублимации, поиск воз-

возможности разделения актинилов(IV) и (VI) за счет селективной сублимации.

На момент начала работы летучие β -дикетонаты Np(VI) и Pu(VI) были неизвестны. Что касается β -дикетонатов актинилов(IV), данные по Th(IV) и U(IV) были сравнительно многочисленными, а по Np(IV) и Pu(IV) – значительно более скудными. При этом не была систематически исследована зависимость способности к аддуктообразованию и состава аддуктов от природы β -дикетона и нейтрального лиганда.

По сравнению с соединениями уранила устойчивость β -дикетонатов Np(VI) и Pu(VI) может дополнительно лимитироваться окислительными свойствами центрального атома. Мы предполагали, что в связи с координационной ненасыщенностью β -дикетонатов актинилов(VI) аддуктообразование может стать важным фактором стабилизации шестивалентного состояния. Действительно, нам удалось синтезировать серию аддуктов β -дикетонатов Np(VI), а также комплекс $\text{PuO}_2(\text{ПТФА})_2 \cdot \text{ДММФ}$. Комплексы синтезировали по реакции актинида(VI) (в форме тринитратного комплекса) с калиевой солью β -дикетона в присутствии избытка нейтрального лиганда. В случае ГФА использовали экстракционную методику. Комплексы были идентифицированы методами химического анализа, ИК спектроскопии, электронной спектроскопии поглощения, ЯМР и масс-спектрометрии. Отметим, что вследствие значительных псевдоконтактных сдвигов, обусловленных парамагнетизмом Np(IV) и Np(VI), сигналы лигандов, координированных к данным атомам, наблюдаются в разных областях спектра ЯМР, что позволяет легко идентифицировать комплексы и оценить содержание примеси

Np(IV) (пример приведен на рис. 7). Метод ЯМР также позволяет исследовать стереохимию комплексов [в частности, хорошо проявляется *цис-транс*-изомерия хелатного узла Np(VI)]. Сказанное справедливо и для комплексов плутония.

При попытке сублимации нептунильных комплексов, уранильные аналоги которых в этих условиях теряют нейтральный лиганд, вместо десольватации наблюдается глубокое разложение с образованием соответствующих хелатов Np(IV). Несольва-

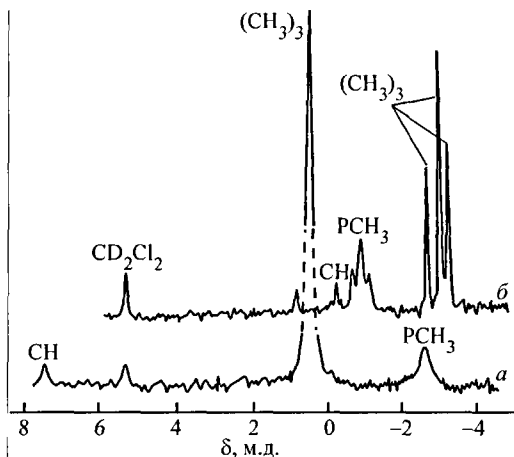


Рис. 7. Спектры ЯМР ^1H Np(ПТФА) $_4$ ·ТМФО (а) и NpO $_2$ (ПТФА) $_2$ ·ТМФО (б). 298 К, растворитель CD_2Cl_2 .

тированная форма в продуктах сублимации зафиксирована не была. При сублимации аддуктов Np(VI) , умеренно устойчивых к диссоциации, образуется смесь комплексов Np(VI) и Np(IV) . И лишь в системах с наименьшей склонностью к диссоциации сублимация аддуктов Np(VI) протекает без восстановления нептуния (табл. 3). Степень разложения аддуктов β -дикетонатов нептунила при вакуумной сублимации растет с уменьшением основности β -дикетонатного и повышением основности нейтрального лигандов. Поведение $\text{PuO}_2(\text{ПТФА})_2 \cdot \text{ДММФ}$ аналогично поведению его нептунильного аналога.

Таблица 3. Условия ($^{\circ}\text{C}$, 0,2 Па) и результаты сублимации [в скобках – примерное содержание Np(IV) , мол%, в продуктах сублимации] β -дикетонатов Np(VI)

Нейтральный лиганд	β -Дикетонатный лиганд			
	ДПМ	ПТФА	ТФА	ГФА
H_2O	–	120–130 (100)	–	50–60 (70)
ТГФ	–	–	–	50–60 (40)
ТМФ	180–190 (100)	110–120 (25)	120–130 (10)	55–65 (0)
ДММФ	–	110–120 (10)	–	–
ТМФО	150–160 (30)	120–130 (0)	130–140 (0)	70–80 (0)

Таким образом, в случае Np(VI) и, по-видимому, Pu(VI) обнаруживается еще одна функция нейтрального лиганда – стабилизация высшего валентного состояния. Для получения летучих β -дикетонатов нептунила основность β -дикетонатного лиганда должна быть как можно более низкой (оптимальны лиганды типа ГФА), а основность нейтрального лиганда – достаточно высокой, поскольку «снизу» она ограничивается уровнем, необходимым для образования недиссоциирующего аддукта. С другой стороны, рост основности нейтрального лиганда приводит к снижению летучести. В результате из-за существенно большей окислительной способности нептунила круг летучих β -дикетонатных комплексов значительно сужается при переходе от уранила к нептунилу.

Для сравнения мы исследовали β -дикетонаты Np(IV) . Ранее было известно, что An(ДПМ)_4 и An(АА)_4 аддуктов не образуют. Что касается Np(ПТФА)_4 , то он оказался устойчив на воздухе, однако образовывал аддукты с ДММФ и ТМФО состава 1 : 1. Аддукт с ТМФО сублимировался в вакууме без диссоциации. Np(ГФА)_4 обнаружил склонность к гидратации на воздухе, образовывал аддукт состава 1 : 1 с ТМФ, а с более основным ТМФО образовывал, наряду с аддуктом состава 1 : 1, также высшие аддукты (1 : 2 и 1 : 3). Методом ЯМР показано, что координация второй и третьей молекул ТМФО сопровождается раскрытием соответственно одного и двух хелатных циклов, при этом координация ГФА становится монодентатной.

Таким образом, способность β -дикетонатов актинидов(IV) к аддуктообразованию определяется прежде всего основностью β -дикетонатного аниона. Нами была установлена возможность использования селективного аддуктообразования с нелетучим лигандом (ион Cl^- в форме тетраметиламмониевой соли) для сублимационного отделения Pu(IV) в форме координационно-насыщенного ацетилацетоната от U(VI) с коэффициентом очистки не хуже 10^3 . В данном случае аддуктообразование не стимулирует, а, наоборот, подавляет летучесть координационно-ненасыщенного компонента смеси.

Летучие β -дикетонаты Np(IV) и (VI) были изучены методами масс-спектрометрии и тензиметрии. Сопоставление масс-спектров $\text{AnO}_2(\text{ПТФА})_2 \cdot \text{ДММФ}$ ($\text{An} = \text{U, Np, Pu}$) показало, что в масс-спектрах соединений Np и Pu по сравнению с U резко снижена относительная интенсивность ионов, отвечающих несольватированной форме комплекса (очевидно, вследствие того, что диссоциация аддукта в случае Np и Pu сопровождается восстановлением центрального атома, и несольватированная форма неустойчива), и повышена интенсивность фрагментационных пиков, отвечающих формальному восстановлению центрального атома. В случае $\text{NpO}_2(\text{ГФА})_2$ несольватированная форма несколько более устойчива (по крайней мере в газовой фазе в условиях масс-спектрометрического эксперимента), и именно эта форма наблюдалась в качестве единственной формы Np(VI) в масс-спектре $\text{NpO}_2(\text{ГФА})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и преобладающей – в масс-спектре $\text{NpO}_2(\text{ГФА})_2 \cdot \text{ТГФ}$. Что касается аддуктов Np(IV) , то для $\text{Np(ГФА)}_4 \cdot \text{ТМФО}$ «сольватированная» форма преобладала в масс-спектре, тогда как в случае $\text{Np(ПТФА)}_4 \cdot \text{ТМФО}$ были зафиксированы только пики «несольватированной» формы.

Для серии β -дикетонатных комплексов Np(IV) и Np(VI) была измерена температурная зависимость давления насыщенных паров. Предварительные эксперименты показали, что из числа изученных комплексов Np(VI) только аддукт $\text{NpO}_2(\text{ГФА})_2 \cdot \text{ТМФО}$ сублимируется в токе инертного газа при атмосферном давлении без образования NpL_4 . Полученные результаты приведены в табл. 4 и на рис. 8 и 9 в сравнении с данными для уранильного аналога.

Аддуки $\text{NpO}_2(\text{ГФА})_2 \cdot \text{ТМФО}$ и $\text{UO}_2(\text{ГФА})_2 \cdot \text{ТМФО}$ в изученном температурном интервале мало различаются по давлению пара, но существенно уступают $\text{UO}_2(\text{ГФА})_2 \cdot \text{ТМФ}$. При изучении хелатов Np(IV) выявлены ожидаемые тенденции роста летучести при введении фторированных заместителей в анион β -дикетона и снижения летучести при аддуктообразовании.

В изученном температурном интервале комплекс Np(ГФА)_4 превосходит по летучести $\text{UO}_2(\text{ГФА})_2 \cdot \text{ТМФ}$. Это наивысший уровень летучести, достигнутый для данного класса соединений.

Таблица 4. Температурная зависимость давления насыщенных паров β -дикетонатов актинидов

Хелат	A	B	Интервал $T, ^\circ\text{C}$	Число точек	$\Delta H_{\text{вар}},$ кДж/моль
$\text{NpO}_2(\text{ГФА})_2 \cdot \text{ТМФО}$	4708 ± 151	12.5 ± 0.4	97–145	12	90 ± 3
$\text{UO}_2(\text{ГФА})_2 \cdot \text{ТМФО}$	4928 ± 148	13.1 ± 0.4	103–151	20	94 ± 3
$\text{Np}(\text{ГФА})_4$	4241 ± 150	12.6 ± 0.4	41–102	25	81 ± 3
$\text{Np}(\text{ПТФА})_4$	5573 ± 135	14.6 ± 0.3	101–151	12	106 ± 3
$\text{Np}(\text{ГФА})_4 \cdot \text{ТМФО}$	5234 ± 231	14.3 ± 0.6	80–131	12	100 ± 4

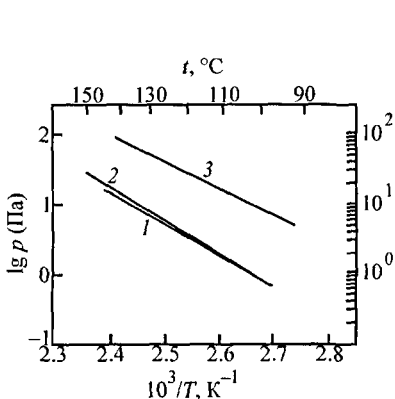


Рис. 8. Температурная зависимость давления насыщенных паров комплексов $\text{An}(\text{VI})$. 1 – $\text{NpO}_2(\text{ГФА})_2 \cdot \text{ТМФО}$, 2 – $\text{UO}_2(\text{ГФА})_2 \cdot \text{ТМФО}$, 3 – $\text{UO}_2(\text{ГФА})_2 \cdot \text{ТМФО}$ (3 – литературные данные).

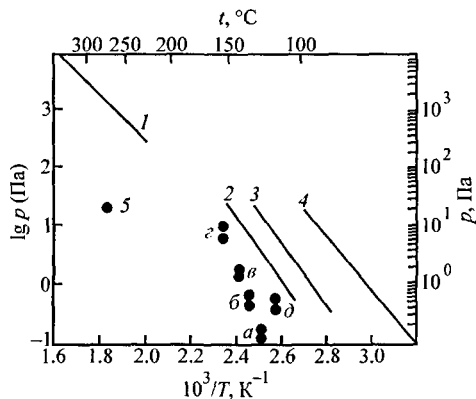


Рис. 9. Температурная зависимость давления насыщенных паров комплексов актинидов(IV). 1 – $\text{Np}(\text{ДПМ})_4$ [6]; 2 – $\text{Np}(\text{ПТФА})_4$; 3 – $\text{Np}(\text{ГФА})_4 \cdot \text{ТМФО}$; 4 – $\text{Np}(\text{ГФА})_4$ в токе паров НГФА, имеющих давление $\sim 5 \times 10^3$ Па; 5 – данные, полученные для $\text{Np}(\text{ПТФА})_4 \cdot \text{ТМФО}$, а–д – последовательность измерений.

Глава 6. Хелаты РЗЭ

Объектами наших дальнейших исследований были трехвалентные редкоземельные элементы, принадлежащие к числу важнейших продуктов деления и во многом сходные по координационно-химическому поведению с актинидами(VI). Это также жесткие кислоты, их характерные координационные числа с О-донорными лигандами выше удвоенного заряда иона, вследствие чего их β -дикетонатные комплексы координационно-ненасыщены, склонны к олигомеризации и аддуктообразованию. Задачей наших исследований было, используя химическую модификацию β -дикетонатных комплексов нейтральными лигандами, оптимизировать состав хелатов РЗЭ в двух аспектах: снижение температуры

интенсивного парообразования и достижение высокого давления пара в отсутствие разложения (термостабильность при сублимации). Также предполагалось выяснить, как будет влиять нейтральный лиганд на направление термораспада в условиях газофазного осаждения РЗЭ-содержащих покрытий.

Из-за координационной ненасыщенности β -дикетонатов РЗЭ и их склонности к олигомеризации простое замещение алкильных групп в молекуле β -дикетона на перфторалкильные представляется недостаточным для достижения максимальной летучести. Целесообразно использовать комбинацию ГФА-аниона с нейтральными лигандами. Поскольку фторированные β -дикетонаты РЗЭ обычно образуют с нейтральными лигандами комплексы состава 1 : 2, для координационного насыщения центрального атома предпочтительно использовать бидентатные лиганды. При этом лиганд должен быть по возможности низкоосновным (в соответствии с тенденцией, выявленной для уранильных комплексов) и компактным (для снижения ван-дер-ваальсовских взаимодействий). Оптимальным нейтральным лигандом для получения летучих аддуктов β -дикетонатов РЗЭ представляется ДМЭ (в сочетании с ГФА-анионом).

Комплексы $\text{Ln}(\text{ГФА})_3 \cdot \text{ДМЭ}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Er}$) получали путем растворения оксидов, карбонатов или свежесоздаваемых гидроксидов РЗЭ в ДМЭ или смеси ДМЭ/толуол в присутствии НГФА. По окончании реакции растворитель удаляли под вакуумом, а остаток сублимировали в вакууме при 90–100°C.

Аддукт $\text{Er}(\text{ГФА})_3 \cdot \text{ДМЭ}$ был исследован методом РСТА (рис. 10). Видно, что периферия комплекса образована алкильными и трифторметильными группами, а полярные функциональные группы «упрятаны» внутрь молекулы, что способствует ослаблению неспецифических межмолекулярных взаимодействий.

Методом газофазной ИК спектроскопии было показано, что аддукты $\text{Ln}(\text{ГФА})_3 \cdot \text{ДМЭ}$ переходят в газовую фазу в недиссоциированной форме. В масс-спектре аддукта $\text{Er}(\text{ГФА})_3 \cdot \text{ДМЭ}$ преобладают пики ионов, содержащих ДМЭ. Наиболее легким из эрбийсодер-

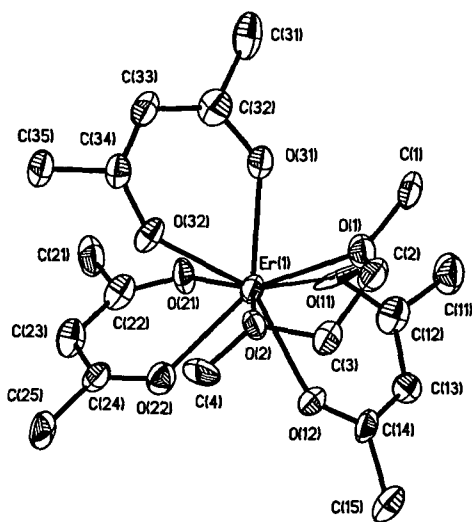


Рис. 10. Молекулярная структура $\text{Er}(\text{ГФА})_3 \cdot \text{ДМЭ}$ (атомы Н и F не показаны).

жащих ионов является ErF_2^+ , что позволяет предполагать образование ErF_3 при термическом распаде комплекса в газовой фазе. Отсутствие фрагментации координированного ДМЭ дает основания надеяться, что при термораспаде ДМЭ отщепится как единое целое и что его фрагменты не останутся в составе продукта разложения.

Давление пара аддуктов $\text{Ln}(\text{ГФА})_3 \cdot \text{ДМЭ}$ измеряли методом потока в токе газа-носителя (He), насыщенного парами ДМЭ при комнатной температуре с целью стабилизации комплекса. Результаты представлены в табл. 5 и на рис. 11.

Таблица 5. Температурная зависимость давления насыщенных паров аддуктов β -дикетонатов РЗЭ

Аддукт	<i>A</i>	<i>B</i>	Интервал <i>T</i> , К	Число точек	ΔH_{vap} , кДж/моль
$\text{La}(\text{ГФА})_3 \cdot \text{ДМЭ}$	4454 ± 87	12.9 ± 0.2	372–425	14	85 ± 2
$\text{Nd}(\text{ГФА})_3 \cdot \text{ДМЭ}$	4742 ± 217	13.7 ± 0.6	375–423	18	91 ± 4
$\text{Gd}(\text{ГФА})_3 \cdot \text{ДМЭ}$	4065 ± 142	12.2 ± 0.4	362–428	18	78 ± 3
$\text{Er}(\text{ГФА})_3 \cdot \text{ДМЭ}$	3968 ± 139	12.0 ± 0.4	363–424	14	76 ± 3
$\text{Er}(\text{ГФА})_3 \cdot 2\text{Et}_2\text{NH}$	3578 ± 284	9.7 ± 0.7	366–425	15	68 ± 6
$\text{Er}(\text{ПТФА})_3 \cdot \text{ГМФТА}$	4166 ± 94	10.4 ± 0.7	379–471	16	79.7 ± 1.8
$\text{Nd}(\text{ПТФА})_3 \cdot \text{ГМФТА}$	3783 ± 67	9.2 ± 0.6	393–485	14	72.4 ± 1.3
$\text{Er}(\text{ГФА})_3 \cdot 2\text{ГМФТА}$	3834 ± 159	9.6 ± 0.8	399–471	13	73.4 ± 3.0
$\text{Nd}(\text{ГФА})_3 \cdot 2\text{ГМФТА}$	3471 ± 51	8.4 ± 0.4	398–498	14	66.4 ± 1.0

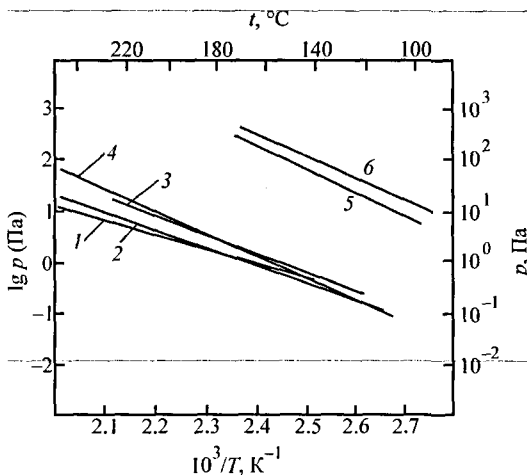


Рис. 11. Температурная зависимость давления насыщенных паров аддуктов β -дикетонатов РЗЭ. 1 – $\text{Nd}(\text{ГФА})_3 \cdot 2\text{ГМФТА}$, 2 – $\text{Nd}(\text{ПТФА})_3 \cdot \text{ГМФТА}$, 3 – $\text{Er}(\text{ГФА})_3 \cdot 2\text{ГМФТА}$, 4 – $\text{Er}(\text{ПТФА})_3 \cdot \text{ГМФТА}$, 5 – $\text{Nd}(\text{ГФА})_3 \cdot \text{ДМЭ}$, 6 – $\text{Er}(\text{ГФА})_3 \cdot \text{ДМЭ}$.

Данные комплексы превосходят по давлению пара в изученном температурном интервале ранее исследованные β -дикетонаты РЗЭ на 2 порядка и более. С учетом ранее известных и сформулированных в настоящей работе закономерностей можно заключить, что достигнутый уровень летучести является практически предельным для данного класса соединений [получить несольватированный $\text{Er}(\text{ГФА})_3$ путем многократной пересублимации его гидрата не удалось]. При этом различие в летучести по ряду РЗЭ для ад-

дуктов значительно меньше, чем для исследованных координационно-ненасыщенных несольватированных хелатов, т.е. имеет место нивелирующий эффект нейтрального лиганда на летучесть.

Помимо давления пара при выбранной температуре, важно знать, насколько вещество термически устойчиво при сублимации. Известно, что высоких давлений пара удастся достичь для $\text{Ln}(\text{ДПМ})_3$. Однако эти комплексы сравнительно неустойчивы к гидролизу. Поэтому представляет интерес поиск соединений, способных развивать высокое давление пара в отсутствие разложения, среди устойчивых к влаге аддуктов. Исследования аддуктов β -дикетонатов уранила выявили повышенную термическую устойчивость $\text{UO}_2(\text{ПТФА})_2 \cdot \text{ГМФТА}$. Поэтому мы посчитали целесообразным испытать соответствующие комплексы РЗЭ, а также их ГФА-аналоги. Данные эксперименты были проведены с Nd и Er как типичными представителями легких и тяжелых РЗЭ.

По данным анализа, аддукты с ГМФТА имеют разную стехиометрию: 1 : 1 в случае ПТФА и 1 : 2 в случае ГФА, что можно связать с меньшей основностью и меньшим объемом лигандов ГФА. Сопоставление ИК спектров твердой и газовой фазы показывает, что синтезированные комплексы переходят в газовую фазу без изменения состава. Согласно результатам масс-спектрометрического изучения, даже в условиях высокого вакуума и ненасыщенного пара сольватированная форма $\text{Er}(\text{ПТФА})_3 \cdot \text{ГМФТА}$ в газовой фазе существенно преобладает. В случае $\text{Er}(\text{ГФА})_3 \cdot 2\text{ГМФТА}$ в данных условиях преобладает моносольватированная форма, однако дисольватированная форма также фиксируется по пику $\text{Er}(\text{ГФА})_2 \cdot 2\text{ГМФТА}^+$.

Тензиметрическое исследование (табл. 5, рис. 11), показало, что $\text{Ln}(\text{ПТФА})_3 \cdot \text{ГМФТА}$ и $\text{Ln}(\text{ГФА})_3 \cdot 2\text{ГМФТА}$ по давлению пара в изученном температурном интервале различаются мало. Очевидно, ожидаемый рост летучести при переходе от ПТФА к ГФА компенсируется увеличением размеров комплексов в результате координации второй молекулы ГМФТА. Присутствие ГМФТА также приводит к значительному нивелированию летучести по ряду РЗЭ.

Как и аддукт $\text{UO}_2(\text{ПТФА})_2 \cdot \text{ГМФТА}$, аддукты $\text{Ln}(\text{ПТФА})_3 \cdot \text{ГМФТА}$ обнаружили очень высокую для данного класса соединений термическую устойчивость. Они уступают по давлению пара в изученном температурном интервале примерно на два порядка аддуктам $\text{Ln}(\text{ГФА})_3 \cdot \text{ДМЭ}$, однако могут быть нагреты до 300°C без разложения и полностью испаряются на воздухе из открытого тигля.

С целью сравнения с β -дикетонатами и расширения круга летучих координационных соединений РЗЭ было изучена возможность сублимации их дитиокарбаматов. При взаимодействии стехиометрических количеств безводных LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Er}$) и NaДЭДТК в абсолютном этаноле в строго безводных условиях

после удаления осадка NaCl, отгонки растворителя и вакуумной сублимации остатка была получена стеклообразная масса, окрашенная в цвет соответствующего иона РЗЭ. Сублимация проходила в температурном интервале 300–350°C (0.1 Па) и сопровождалась частичным разложением. Сублимат был идентифицирован как $\text{Ln}(\text{ДЭДТК})_3$ методами химического анализа, ИК спектроскопии, а также масс-спектрометрии. Согласно ИК спектрам, сублимированные хелаты $\text{Ln}(\text{ДЭДТК})_3$ не обводняются и не гидролизуются на воздухе по крайней мере в течение суток. Попытки повысить летучесть комплексов путем применения разветвленных лигандов (диизопропил-, диизобутилдитиокарбаматы) или аддуктообразования с *bipy* или *phen* не привели к существенному снижению температур или увеличению выхода сублимации. В отличие от ряда *d*-элементов РЗЭ, как известно, не проявляют специфической склонности к ковалентному связыванию с S-донорными лигандами, а с точки зрения стерических эффектов и делокализации отрицательного заряда β -дикетонатные лиганды представляются предпочтительными по сравнению с дитиокарбаматами. В данном случае, как и в случае уранильных соединений, на основе β -дикетонатных лигандов удастся получить существенно более летучие соединения, чем на основе лигандов, способных к образованию четырехчленных хелатных циклов.

Наши дальнейшие исследования были посвящены изучению влияния нейтрального лиганда на направления глубокого термоллиза хелатов РЗЭ. Эти эксперименты имели также цель расширить круг соединений РЗЭ, которые можно получить методом химического осаждения из газовой фазы. Об образовании оксидов РЗЭ при термораспаде нефторированных β -дикетонатов РЗЭ в окислительной атмосфере на момент начала наших исследований было известно. Однако оставался открытым вопрос о возможности и условиях получения данным методом фторидов и фосфатов РЗЭ. Наши эксперименты показали, что фторидные покрытия могут быть получены путем газофазного термоллиза $\text{Ln}(\text{ГФА})_3 \cdot \text{ДМЭ}$ в вакууме (при использовании гидратов в этих условиях образуются оксифториды), а фосфатные покрытия – путем газофазного термоллиза $\text{Ln}(\text{ПТФА})_3 \cdot \text{ГМФТА}$ или $\text{Ln}(\text{ГФА})_3 \cdot 2\text{ГМФТА}$ в токе воздуха при атмосферном давлении. Состав покрытий определяли методами химического анализа и РФА. Показана корреляция между путями термического распада молекул в вакууме и схемами фрагментации молекулярных ионов в масс-спектрах. Таким образом, на примере РЗЭ продемонстрировано влияние нейтрального лиганда не только на термическую устойчивость β -дикетонатных комплексов, но и на направление термораспада. Нейтральный лиганд может не только блокировать гидролиз, но и входить своими компонентами в состав покрытия.

Глава 7. Парообразование и термораспад разнолигандных комплексов Tc(I)

Технеций – еще один продукт деления, исследованный в работе, – по координационно-химическим свойствам принципиально отличается от *f*-элементов. Однако у него есть и общая черта с актинидами(VI) и РЗЭ(III): в выбранном для исследования одновалентном состоянии, стабилизируемом тремя карбонильными лигандами [фактически группа fac-Tc(CO)_3^+ выступает в качестве «фиксированного» структурного фрагмента, как линейные группы $(\text{O}=\text{An}=\text{O})^{2+}$ в соединениях актинидов(VI)], у него число вакансий в координационной сфере – 3 – также превышает удвоенный заряд. Это позволяет ожидать, что β -дикетонаты Tc(I) будут координационно-ненасыщены и проявят склонность к олигомеризации и аддуктообразованию. Как и при исследовании *f*-элементов, β -дикетонатные комплексы, впервые полученные в настоящей работе, изучались в сравнении с комплексами с некоторыми другими ацидолигандами. Исследование включало в себя синтез представительной серии комплексов, их спектроскопическое изучение (включая ИК спектры газовой фазы и масс-спектры), изучение поведения при сублимации, измерение давления насыщенных паров. Как и в случае РЗЭ, наряду с синтезом и исследованием летучих комплексов проводили эксперименты по газофазному химическому осаждению покрытий; при этом предполагалось получение металлических покрытий, которые могут представить интерес для защиты ответственных узлов устройств, эксплуатируемых в морской воде, от биологического обрастания. Этот факт также повлиял на выбор в качестве объектов исследования соединений Tc в низком валентном состоянии.

Исходными соединениями для исследования послужили карбонилгалогениды технеция благодаря возможности их одностадийного синтеза из пертехнетата калия в водных растворах галогеноводородных кислот в автоклаве при использовании HCOOH в качестве источника CO.

В ходе вакуумной сублимации пентакарбонилгалогениды $[\text{TcX(CO)}_5]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$) частично разлагались с образованием трех фракций, сублимирующихся при 60–80 (неразложившееся исходное соединение), 100–150 $\{[\text{TcX(CO)}_4]_2\}$ и 230–250°C $\{[\text{TcX(CO)}_3]_4\}$. Выход наиболее летучей фракции возрастал, а наименее летучей – снижался в ряду Cl, Br, I. Продукты идентифицировали методами химического анализа, ИК спектроскопии, РФА, РСТА и масс-спектрометрии.

ИК спектры газообразных соединений удалось получить для $[\text{TcBr(CO)}_5]$, $[\text{TcI(CO)}_5]$, $[\text{TcCl(CO)}_3]_4$ и $[\text{TcBr(CO)}_3]_4$, причем для первых двух соединений по ходу измерений был прослежен процесс ступенчатого декарбонилирования.

[TcBr(CO)₅] в условиях измерения газофазного ИК спектра, как и в условиях вакуумной сублимации, оказался менее устойчив, чем [TcI(CO)₅]. Газофазные ИК спектры свидетельствуют об однотипности строения изученных соединений в газовой фазе и растворе.

Образование низших карбониллов было прослежено и при масс-спектрометрическом изучении пентакарбонилгалогенидов технеция. По мере выдержки образца в источнике ионов пики, отвечающие химической форме [TcX(CO)₅], постепенно исчезали и появлялись пики полиядерных комплексов, образующихся при частичном декарбонилировании. Среди них преобладали пики ионов [Tc₄X₄(CO)₁₂]⁺ и соответствующих осколочных ионов.

Несмотря на относительно высокую летучесть пентакарбонилгалогенидов технеция, их использованию в газофазных процессах может препятствовать выраженная склонность к декарбонилированию с образованием промежуточных менее летучих олигомерных комплексов. С другой стороны, сами тетрамеры [TcX(CO)₃]₄ сравнительно труднолетучи. Поэтому представляется целесообразной химическая модификация карбонилгалогенидов с целью повышения их летучести и устойчивости в условиях сублимации. Нами рассмотрены следующие пути модификации: замещение части групп СО на нейтральные σ-донорные лиганды, замещение галогена на другие ацидолиганды (прежде всего β-дикетонатные) и комбинированный путь (замещение галогена на β-дикетонатные лиганды в сочетании с аддуктообразованием с нейтральными σ-донорными лигандами).

Поскольку в ряду карбонилгалогенидов наибольшей устойчивостью обладает *фаци*-трикарбонильная конфигурация, в которой в *транс*-положении к группам СО находятся σ-донорные лиганды, мы рассчитывали, что путем замещения двух «избыточных» групп СО в пентакарбонилгалогенидах удастся получить устойчивые комплексы, сублимирующиеся без разложения. Нами были испытаны моно- и бидентатные О- и N-донорные нейтральные лиганды: ДМЭ, ТГФ, CH₃CN, py, bipy, phen, NH₃, Et₂NH, en. Выбранные лиганды различались по природе и охватывали широкий диапазон основности. Однако только комплексы с бидентатными азотистыми основаниями (bipy, en) не теряли нейтрального лиганда при сублимации (в случае phen сублимация сопровождалась глубоким пиролизом). В остальных случаях сразу или постепенно образовывался соответствующий тетрамер [TcX(CO)₃]₄.

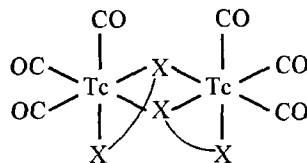
Для дальнейших исследований был выбран комплекс с en. Его РСТА подтвердил молекулярную структуру с хелатной координацией молекулы en и фациальной конфигурацией карбонильных групп. Согласно ИК спектру газовой фазы и масс-спектру, при испарении комплекса отщепления нейтрального лиганда не

происходит. Фрагментация молекулярного иона $[\text{TcBr}(\text{CO})_3(\text{en})]^+$ в масс-спектре протекает по пути последовательного отрыва групп CO вплоть до образования иона $[\text{TcBr}(\text{en})]^+$, который далее теряет одну или две молекулы H_2 , либо лиганд en в целом. Однако заметного выигрыша в летучести при переходе от тетрамера к аддукту с en достигнуто не было: аддукт, как и тетрамеры, сублимируется в вакууме лишь при 200–220°C. Наши дальнейшие эксперименты включали замещение галогена на O-донорные (прежде всего β -дикетонатные) анионы.

Нами были выбраны те же β -дикетоны, что и при синтезе летучих хелатов *f*-элементов: $\text{H}(\text{AA})$, $\text{H}(\text{ТФА})$, $\text{H}(\text{ПТФА})$ и $\text{H}(\text{ГФА})$. Тетракарбонил- β -дикетонаты технеция $[\text{TcL}(\text{CO})_4]$ образуются и переходят в раствор при перетирании $[\text{TcCl}(\text{CO})_5]$ с KL под слоем CCl_4 при 30–40°C в течение ~30 мин. При удалении растворителя и сублимации в вакууме соединения претерпевают декарбонилирование. Лишь в случае $\text{L} = \text{ГФА}$ неизмененный $[\text{Tc}(\text{ГФА})(\text{CO})_4]$ и продукт декарбонилирования и гидратации $[\text{Tc}(\text{ГФА})(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})]$ были выделены в сравнимых количествах.

При нагревании (50–70°C) $[\text{TcCl}(\text{CO})_5]$ или $[\text{TcCl}(\text{CO})_3]_4$ с KL в донорном растворителе (EtOH) первоначально образуются этанольные сольваты, выделенные и идентифицированные с $\text{L} = \text{ПТФА}$ и ГФА . В ходе вакуумной сублимации в случае $\text{L} = \text{AA}$, ТФА и ПТФА (но не ГФА) они превращаются в несольватированные комплексы $\text{TcL}(\text{CO})_3$. Таким образом, несмотря на принципиальные различия координационно-химических свойств центральных атомов, трикарбонил- β -дикетонаты технеция проявляют существенное сходство с β -дикетонатами уранила в поведении при вакуумной сублимации (потеря слабого нейтрального лиганда или его удержание в составе комплекса).

По данным РСтА, комплекс $\text{Tc}(\text{AA})(\text{CO})_3$ имеет центросимметричное димерное строение, причем димеризация осуществляется за счет образования мостиковой связи с метиновым атомом углерода AA-лиганда (рис. 12). Однако спектры карбонил- β -дикетонатов $\text{TcL}(\text{CO})_3$ в растворе (в том числе для $\text{L} = \text{AA}$) в области ν_{CO} сложны (5 полос ν_{CO}) и не могут быть интерпретированы в модели центросимметричной структуры. С другой стороны, они практически совпадают (при небольшой разнице в абсолютном положении полос) с ИК спектром соединения $[\text{Tc}(\text{ДЭДТК})(\text{CO})_3]_2$, имеющего, согласно данным РСтА, нецентросимметричную структуру с образованием мостиковых связей $\text{Tc}-\text{S}-\text{Tc}$, как схематично показано ниже ($\text{X} = \text{S}$):



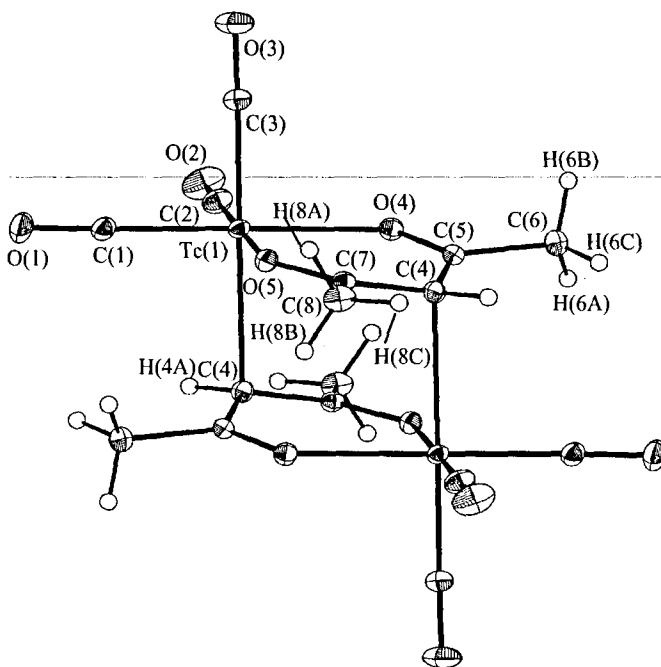


Рис. 12. Молекулярное строение димера $[\text{Tc}(\text{AA})(\text{CO})_3]_2$. Длины связей, Å: Tc–CO 1.9037(8)–1.9179(8); Tc–O 2.1375(6), 2.1380(6); Tc–CH 2.4537(8).

Поэтому аналогичную структуру следует предполагать и для трикарбонил- β -дикетонатов технеция в растворе. Вероятно, два изомера димера в случае $[\text{Tc}(\text{AA})(\text{CO})_3]_2$ близки по энергии и легко переходят друг в друга.

На воздухе комплексы $[\text{TcL}(\text{CO})_3]_2$ быстро гидратируются. В случае ГФА получить несольватированный комплекс $[\text{TcL}(\text{CO})_3]_2$ не удалось. Как этанольный сольват, так и гидрат, по данным химического анализа и ИК спектроскопии, сохраняют свой состав при вакуумной сублимации, не теряя нейтрального лиганда.

Для несольватированного комплекса с $\text{L} = \text{ПТФА}$, выбранного в качестве примера, были также измерены газофазные ИК спектры и масс-спектры. Газофазный ИК спектр (ν_{CO} , см^{-1} : 2065 ср, 2052 с, 1976 ср, 1962 с, 1949 с) оказался практически идентичен по форме спектру раствора в CCl_4 (2062 ср, 2047 с, 1964 ср, 1950 с, 1937 с) с некоторым высокочастотным сдвигом всех полос, что свидетельствует о сохранении структуры, наблюдаемой в растворе, при переходе в газовую фазу. В масс-спектре преобладают моноядерные ионы, но фиксируются и биядерные. Фрагментация протекает по пути последовательного отрыва групп CO.

Неустойчивость тетракарбонил-β-дикетонатов технеция и димеризация трикарбонил-β-дикетонатов указывают на целесообразность сочетания замещения галогена и одной группы СО на β-дикетонатный лиганд с замещением еще одной группы СО на достаточно сильный нейтральный σ-донорный лиганд, в качестве которого был выбран диэтиламин. Аддукты карбонил-β-дикетонатов технеция с диэтиламином получали в одну стадию по реакции $\text{TcCl}(\text{CO})_5$, Et_2NH и HL в избытке амина (в случае ГФА брали калиевую соль β-дикетона). Их вакуумная перегонка протекает без разложения. Аддукты были охарактеризованы методами химического анализа, ИК спектроскопии, электронной спектроскопии поглощения, ЯМР и масс-спектрометрии. Аддукт $[\text{Tc}(\text{AA})(\text{CO})_3 \cdot (\text{Et}_2\text{NH})]$ был изучен методом РСТА (рис. 13).

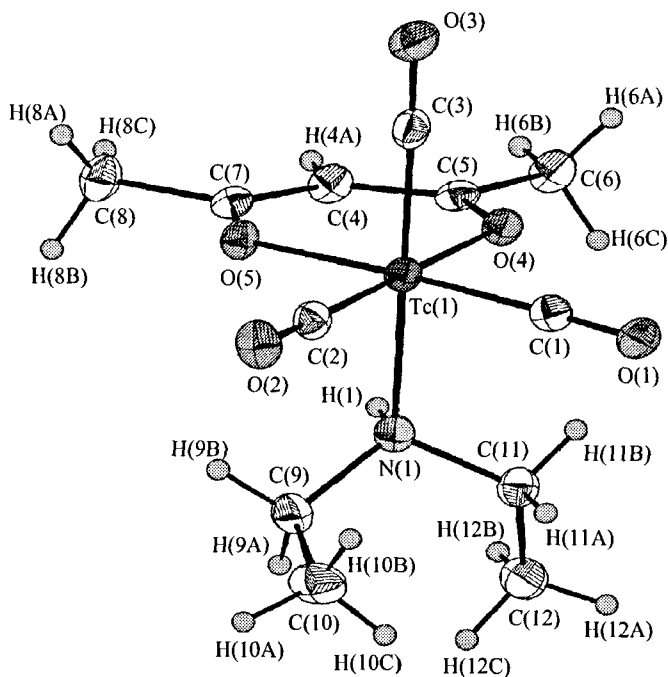


Рис. 13. Молекулярная структура комплекса $[\text{Tc}(\text{AA})(\text{CO})_3(\text{Et}_2\text{NH})]$. Длины связей, Å: $\text{Tc}-\text{C}$ 1.906(3)–1.926(3); $\text{Tc}-\text{O}$ 2.128(2), 2.132(2); $\text{Tc}-\text{N}$ 2.247(3).

Для комплекса $[\text{Tc}(\text{ПТФА})(\text{CO})_3(\text{Et}_2\text{NH})]$ был измерен газофазный ИК спектр (ν_{CO} , см^{-1} : 2048 с, 1956 с, 1934 с). Он оказался подобен спектру раствора (2040 с, 1939 с, 1916 с). При записи ИК спектра не было зафиксировано признаков диссоциации и глубокого разложения комплекса. В масс-спектре этого соединения

и его ТФА-аналога ионы, содержащие диэтиламин и не содержащие его, обладали сравнимой интенсивностью.

Комплексы $[\text{Tc}(\text{ПТФА})(\text{CO})_3(\text{Et}_2\text{NH})]$ и $[\text{Tc}(\text{ТФА})(\text{CO})_3(\text{Et}_2\text{NH})]$ перегоняются в вакууме при температурах ниже 100°C , устойчивы в условиях испарения и являются жидкостями при комнатной температуре, что благоприятно для использования в процессах осаждения покрытий.

Для сравнения были также проведены эксперименты по замещению галогена на карбоксилатные лиганды (ацетат и трифторацетат) как без использования сильных σ -донорных лигандов, так и в сочетании с аддуктообразованием (предполагая монодентатную координацию аниона, в данных экспериментах мы выбрали бидентатный нейтральный лиганд – en). Полученный нами комплекс $[\text{Tc}(\text{CF}_3\text{COO})(\text{CO})_5]$ по сублимационному поведению (частичное декарбонилирование) обнаружил аналогию с пентакарбонилгалогенидами, а аддукты $[\text{TcA}(\text{CO})_3(\text{en})]$ ($\text{A} = \text{CF}_3\text{COO}, \text{CH}_3\text{COO}$) оказались труднолетучими и малоустойчивыми в условиях сублимации.

Для тензиметрических измерений был выбран жидкий комплекс $[\text{Tc}(\text{ПТФА})(\text{CO})_3(\text{Et}_2\text{NH})]$, изученный в сравнении с некоторыми другими карбонильными соединениями технеция. Результаты представлены в табл. 6 и на рис. 14 ($\text{Cr} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$).

Таблица 6. Температурная зависимость давления насыщенных паров комплексов $\text{Tc}(0, \text{I})$

Соединение	<i>A</i>	<i>B</i>	Интервал <i>T</i> , К	Число точек	ΔH° , кДж/моль
$[\text{TcCr}(\text{CO})_3]$	4187 ± 87	14.2 ± 0.3	293–338	8	80.1 ± 1.6
$[\text{TcI}(\text{CO})_5]$	4868 ± 117	15.9 ± 0.3	293–365	15	93.2 ± 2.2
$\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$	4386 ± 260	13.9 ± 0.7	294–368	16	83.7 ± 4.7
$[\text{Tc}(\text{ПТФА})(\text{CO})_3(\text{Et}_2\text{NH})]$	3705 ± 43	11.52 ± 0.11	333–415	17	70.9 ± 0.8
$[\text{TcCl}(\text{CO})_3]_4$	6341 ± 260	12.9 ± 0.5	472–531	13	121 ± 5

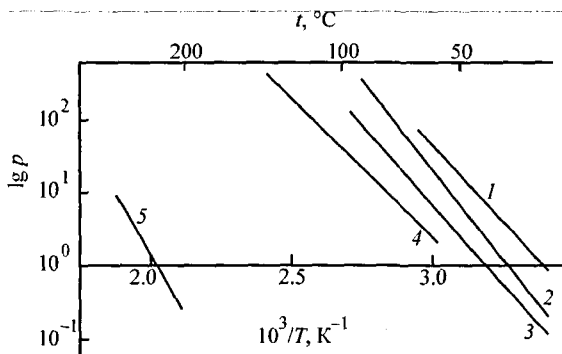


Рис. 14. Температурная зависимость давления насыщенных паров комплексов $\text{Tc}(0, \text{I})$: 1 – $[\text{TcCr}(\text{CO})_3]$, 2 – $[\text{TcI}(\text{CO})_5]$, 3 – $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$, 4 – $[\text{Tc}(\text{ПТФА})(\text{CO})_3(\text{Et}_2\text{NH})]$, 5 – $[\text{TcCl}(\text{CO})_3]_4$.

Таким образом, как и в случае соединений уранила, использование фторированных β -дикетонатных лигандов в сочетании с аддуктообразованием позволяет получить устойчивые и более летучие комплексы по сравнению с лигандной системой «простой» анион–сильный σ -донорный лиганд. Преимущества β -дикетонатов как лигандов для дизайна летучих соединений обсуждались выше (глава 4). А лучшее удерживание нейтральных σ -донорных лигандов в координационной сфере при парообразовании β -дикетонатов можно связать с тем, что координационная полимеризация, являющейся в определенной степени «движущей силой» отщепления нейтрального лиганда, в случае β -дикетонатов стерически затруднена по сравнению с соединениями на основе «обычных» ацидолигандов.

С учетом полученных результатов были проведены эксперименты по осаждению технециевых покрытий на модельные титановые подложки. В первых опытах использовали $[\text{TcBr}(\text{CO})_5]$ и $[\text{TcI}(\text{CO})_5]$. С $[\text{TcBr}(\text{CO})_5]$ не удалось достичь высокого выхода осаждения вследствие декарбонилирования вещества в испарителе. В случае $[\text{TcI}(\text{CO})_5]$ выход осаждения составил около 50%, однако оказалось необходимым чередовать стадии осаждения и промежуточного отжига подложки с покрытием. При использовании $[\text{TcX}(\text{CO})_3]_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; при $\text{X} = \text{I}$ в меньшей степени) после образования тонкого слоя покрытия процесс тормозился, продукты разложения осаждались на стенках реактора. Для облегчения удаления галогена в систему вводили пары восстановителя – моно- или диэтиленгликоля. При этом удалось достичь выхода осаждения до 80%. В случае комплекса $[\text{TcBr}(\text{CO})_3(\text{en})]$, содержащего «внутренний» (координированный) восстановитель, высокий выход осаждения был достигнут без введения дополнительных реагентов. Также успешными (с точки зрения выхода осаждения) оказались эксперименты с $[\text{TcL}(\text{CO})_3(\text{Et}_2\text{NH})]$ ($\text{L} = \text{ТФА}, \text{ПТФА}$) и $[\text{TcCr}(\text{CO})_3]$. При использовании $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$ (на первый взгляд идеального соединения для осаждения технециевых покрытий, однако более сложного в синтезе) в большинстве случаев наблюдалось отслаивание покрытия от подложки.

Покрытия, полученные из карбонилбромидов и -иодидов, содержали менее 1.5 мас% С; из трикарбонилхлорида, $[\text{TcBr}(\text{CO})_3(\text{en})]$ и декакарбонила – до 5–6 мас% С; из $[\text{TcL}(\text{CO})_3(\text{Et}_2\text{NH})]$ и $[\text{TcCr}(\text{CO})_3]$ – до 20 мас% С и более. Согласно данным РФА, неотожженные образцы в ряде случаев рентгеноаморфны, кристаллическая структура формируется в ходе вакуумного отжига при температуре 800°C и выше. Гексагональная фаза металлического Тс чаще реализуется в образцах с меньшим содержанием углерода. При большем содержании С образуется фаза ТсС, фаза твердого раствора С в Тс или их смесь. При высокотем-

пературном отжиге карбидная фазы или фаза твердого раствора может превращаться в гексагональную фазу металлического Тс, но не наоборот. Отжиг при 1050–1100°C, очевидно, сопровождается диффузией Тс в толщу титановой подложки, о чем свидетельствует появление после отжига пиков фазы подложки в случае тонких (<1 мкм) пленок и фаз интерметаллидов Ti–Тс.

Коррозионные испытания покрытий в модельной морской воде показали, что для обеспечения высокой стойкости необходим отжиг покрытий в вакууме при температурах не менее 900°C. Для покрытий, отожженных в данных условиях, коррозионная стойкость высока при минимальном содержании С (<2 мас%), с его ростом она снижается, однако при высоком (>15 мас%) содержании С возрастает вновь. Наиболее коррозионно-стойкие покрытия получены исходя из $[\text{TcI}(\text{CO})_3]_4$, системы $[\text{TcBr}(\text{CO})_3]_4$ /этиленгликоль, $[\text{Tc}(\text{ТФА})(\text{CO})_3(\text{Et}_2\text{NH})]$ и $[\text{TcCr}(\text{CO})_3]$. Преимуществом $[\text{Tc}(\text{ТФА})(\text{CO})_3(\text{Et}_2\text{NH})]$ среди выбранных соединений является его жидкое состояние при комнатной температуре. Лучшие образцы покрытий по коррозионной стойкости не уступают плотной технециевой фольге.

В заключении кратко рассмотрены работы, выполненные в России и за рубежом по тематике диссертации в последние годы, уже после завершения соответствующих экспериментальных исследований автора. В газохроматографических процессах интерес исследователей к летучим хелатам f -элементов снизился, и значительно большее внимание сейчас уделяется использованию простых соединений (галогенидов, оксигалогенидов, оксидов) для выделения и изучения свойств индикаторных количеств радиоизотопов (в том числе трансактининов на уровне единичных атомов). Наиболее востребованными летучие координационные соединения исследованных элементов, прежде всего РЗЭ, стали в технологиях газофазного осаждения. В частности, выполнены исследования по получению покрытий исходя из аддуктов гексафторацетилацетонатов РЗЭ с полидентатными простыми эфирами и из дитиокарбаматов РЗЭ. Результаты работы были приняты во внимание при разработке методов сверхкритической флюидной экстракции радиоэлементов. Имеются перспективы использования летучих соединений актинидов в области нанотехнологий. Намечаются и новые области применения, например, возможно использование $^{99m}\text{TcI}(\text{CO})_5$ в качестве радиофармпрепарата для диагностики легких (как перфузии, так и вентиляции). Приведенные данные подтверждают как актуальность развитых в работе направлений, так и обоснованность выбора объектов исследования.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Синтезированы представительная серия летучих β -дикетонатных комплексов уранила, Np(IV) и (VI) , PЗЭ , Tc(I) , а также ряд родственных соединений, в том числе свыше 50 новых летучих соединений. Синтезированные комплексы охарактеризованы химическими, спектроскопическими и структурными методами в конденсированной и газовой фазах. Впервые синтезированы летучие аддукты β -дикетонатов Np(VI) и Pu(VI) , летучие димеры и аддукты карбонил- β -дикетонатов Tc(I) . Установлено, что координация нейтрального лиганда является необходимым условием стабилизации валентного состояния Np(VI) в β -дикетонатах.

2. Охарактеризована способность синтезированных соединений к парообразованию, причем для 40 соединений (преимущественно аддуктов β -дикетонатов с нейтральными лигандами) впервые получены температурные зависимости давления насыщенных паров. Показано, что координация нейтрального лиганда к β -дикетонатам, образующим непрочные координационные олигомеры или не образующим олигомеров, приводит к снижению летучести комплекса. В случае β -дикетонатов, образующих более прочные олигомеры, влияние аддуктообразования на летучесть может быть как положительным, так и отрицательным вследствие того, что координация нейтрального лиганда, с одной стороны, подавляет олигомеризацию, с другой – приводит к утяжелению молекулы комплекса и сообщает ей полярность.

3. Показано, что летучесть аддуктов β -дикетонатов уранила растет с уменьшением донорной способности нейтрального лиганда, которая при этом должна быть достаточной для удержания лиганда в составе комплекса при парообразовании. Испарение в токе паров слабых нейтральных лигандов предложено в качестве пути стимулирования парообразования координационно-ненасыщенных комплексов и обратимого управления летучестью комплексов в диапазоне до 2 порядков. На основании найденных закономерностей целенаправленно подобран лигандный состав для получения наиболее летучих хелатов PЗЭ и синтезированы комплексы, на два и более порядка превосходящие по летучести β -дикетонаты PЗЭ , ранее изученные методами тензиметрии.

4. На примере пары $\text{U(VI)}\text{--Pu(IV)}$ выявлены возможности для разделения разновалентных актинидов (коэффициент разделения не ниже 10^3) газофазными методами с использованием селективного аддуктообразования с нелетучим лигандом, подавляющего парообразование координационно-ненасыщенного компонента.

5. Показано, что использование β -дикетонатных лигандов в сочетании с аддуктообразованием позволяет получать более летучие комплексы уранила и Тс(I) (разница в температурах сублимации 100–150°C и более), чем использование комбинации «простых» ацидолигандов и нейтральных σ -донорных лигандов.

6. На примере аддуктов β -дикетонатов уранила и РЗЭ с гексаметилфосфортриамидом показано, что координация сильноосновного разветвленного нейтрального лиганда, не отщепляющегося до начала испарения комплекса, позитивно влияет на устойчивость комплексов к глубокой деструкции в условиях парообразования.

7. На примере неодима и эрбия показано влияние нейтрального лиганда на направление термического распада β -дикетонатных комплексов в условиях газофазного осаждения покрытий (образование оксифторидных, фторидных, фосфатных покрытий). Впервые определены условия целенаправленного получения фторидных покрытий. Впервые показана возможность получения фосфатных покрытий путем газофазного разложения аддуктов β -дикетонатов с фосфорорганическими соединениями.

8. Найдены условия эффективного осаждения технециевых покрытий исходя из аддуктов карбонил- β -дикетонатов и ряда других летучих соединений Тс(I), определен химический и фазовый состав покрытий в зависимости от исходного соединения и условий осаждения, изучена микроструктура, оценена коррозионная стойкость покрытий. Установлено определяющее влияние высокотемпературного вакуумного отжига (при 900–1100°C) на коррозионную стойкость технециевых покрытий; получены образцы покрытий, не уступающие по коррозионной стойкости [выход технеция в раствор <2 мкг/(см²·год)] плотной технециевой фольге.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Международного научно-технического центра (проект № 1723) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 07-03-00089). Автор признателен своему Учителю – д.х.н., проф. Д.Н. Суглобову, проявлявшему живой интерес к результатам работы на всем ее протяжении, и коллегам, принимавшим участие в выполнении отдельных этапов работы.

Список основных публикаций автора по теме диссертации
(издания, рекомендованные ВАК для публикации результатов диссертации,
выделены жирным шрифтом)

1. Суглобов Д.Н., *Сидоренко Г.В.*, Легин Е.К. Летучие органические и комплексные соединения *f*-элементов. М.: Энергоатомиздат, 1987. 208 с.
2. *Сидоренко Г.В.*, Душин Р.Б., Легин Е.К., Суглобов Д.Н. Спектроскопическое исследование дипивалоилметаната уранила и его аддуктов // **Радиохимия**. 1981. Т. 23, № 3. С. 400–406.
3. *Сидоренко Г.В.*, Душин Р.Б., Легин Е.К., Суглобов Д.Н. Образование водородной связи с участием уранильного атома кислорода в аддуктах дипивалоилметаната уранила // **Радиохимия**. 1981. Т. 23, № 3. С. 407–411.
4. *Сидоренко Г.В.*, Душин Р.Б., Легин Е.К., Суглобов Д.Н. Исследование строения β -дикетонатов уранила методом ИК спектроскопии // **Радиохимия**. 1982. Т. 24, № 1. С. 75–82.
5. Беляева А.А., Бухмарина В.Н., Душин Р.Б., *Сидоренко Г.В.*, Суглобов Д.Н. ИК спектры дипивалоилметаната уранила, изолированного в матрице из аргона, и в газообразном состоянии // **Радиохимия**. 1982. Т. 24, № 3. С. 351–356.
6. *Сидоренко Г.В.*, Суглобов Д.Н. Давление паров β -дикетонатов актиноидов, лантаноидов и некоторых других металлов // **Радиохимия**. 1982. Т. 24, № 6. С. 768–781.
7. *Сидоренко Г.В.*, Суглобов Д.Н. Давление паров β -дикетонатов уранила. I. Несольватированные соединения // **Радиохимия**. 1983. Т. 25, № 3. С. 354–361.
8. *Сидоренко Г.В.*, Суглобов Д.Н. Давление паров β -дикетонатов уранила. II. Аддукты с диметилсульфоксидом и гексаметилфосфортриамидом // **Радиохимия**. 1983. Т. 25, № 4. С. 473–478.
9. *Сидоренко Г.В.*, Суглобов Д.Н., Голодова К.Г. Давление паров β -дикетонатов уранила. III. Аддукты трифторацетилацетоната уранила с фосфорорганическими соединениями // **Радиохимия**. 1983. Т. 25, № 4. С. 478–482.
10. Бухмарина В.Н., Душин Р.Б., *Сидоренко Г.В.*, Суглобов Д.Н. ИК спектры летучего аддукта пивалоилтрифторацетоната уранила с гексаметилфосфортриамидом // **Радиохимия**. 1983. Т. 25, № 6. С. 722–727.
11. Лейкина Э.В., *Сидоренко Г.В.*, Суглобов Д.Н. Летучие аддукты пивалоилтрифторацетонатов нептунилы и плутонила // **Радиохимия**. 1984. Т. 26, № 3. С. 413–415.
12. Адамов В.М., Березинский С.О., Беляев Б.Н., *Сидоренко Г.В.*, Суглобов Д.Н. Масс-спектр трифторацетилацетоната уранила // **Радиохимия**. 1984. Т. 26, № 5. С. 649–652.

13. Адамов В.М., Беляев Б.Н., Березинский С.О., *Сидоренко Г.В.*, Суглобов Д.Н. Масс-спектры аддуктов трифторацетилацетоната уранила // **Радиохимия**. 1985. Т. 27, № 1. С. 13–18.
14. Гребенщиков Н.Р., *Сидоренко Г.В.*, Суглобов Д.Н., Щербаков В.А., Щербакова Л.Л. Синтез и ЯМР спектроскопическое исследование аддуктов пивалоилтрифторацетоната нептунила // **Радиохимия**. 1985. Т. 27, № 5. С. 526–534.
15. Беляева А.А., Душин Р.Б., *Сидоренко Г.В.*, Суглобов Д.Н. ИК спектры и строение пивалоилтрифторацетоната уранила, изолированного в матрице из аргона // **Радиохимия**. 1985. Т. 27, № 5. С. 534–538.
16. *Сидоренко Г.В.*, Суглобов Д.Н. Давление пара аддуктов β -дикетонатов уранила. IV. Влияние аддуктообразования на летучесть пивалоилтрифторацетоната уранила // **Радиохимия**. 1985. Т. 27, № 6. С. 712–716.
17. *Сидоренко Г.В.*, Суглобов Д.Н., Адамов В.М., Щербакова Л.Л. Трис- β -дикетонатные комплексы уранила // **Радиохимия**. 1985. Т. 27, № 6. С. 716–722.
18. Адамов В.М., Беляев Б.Н., Березинский С.О., *Сидоренко Г.В.*, Суглобов Д.Н. Масс-спектрометрическое изучение летучих β -дикетонатов уранила и их аддуктов: Препринт РИ-185. М.: ЦНИИАтоминформ, 1985.
19. Адамов В.М., Беляев Б.Н., Березинский С.О., *Сидоренко Г.В.*, Суглобов Д.Н., Фирсанов Г.А. Масс-спектры β -дикетонатов уранила и их аддуктов с триметилфосфиноксидом // **Радиохимия**. 1986. Т. 28, № 2. С. 172–176.
20. Гребенщиков Н.Р., *Сидоренко Г.В.*, Щербакова Л.Л., Суглобов Д.Н. Летучие аддукты β -дикетонатов нептунила. Синтез и свойства // **Радиохимия**. 1986. Т. 28, № 4. С. 453–459.
21. Гребенщиков Н.Р., *Сидоренко Г.В.*, Суглобов Д.Н. Тензиметрическое исследование β -дикетонатов нептуния(VI) и (IV) // **Радиохимия**. 1987. Т. 29, № 3. С. 296–302.
22. Адамов В.М., Беляев Б.Н., *Сидоренко Г.В.*, Суглобов Д.Н. Летучие аддукты уранилнитрата. Сублимация и масс-спектры // **Радиохимия**. 1987. Т. 29, № 4. С. 454–460.
23. Фомичева Е.А., *Сидоренко Г.В.*, Щербакова Л.Л. Летучие аддукты трифторацетата уранила // **Радиохимия**. 1987. Т. 29, № 6. С. 703–709.
24. Гребенщиков Н.Р., *Сидоренко Г.В.*, Суглобов Д.Н., Щербакова Л.Л. ЯМР спектроскопическое изучение аддуктообразования β -дикетонатов нептуния(IV) // **Радиохимия**. 1987. Т. 29, № 6. С. 710–716.
25. Grebenshchikov N.R., *Sidorenko G.V.*, Suglobov D.N., Shcherbakova L.L., Adamov V.M. Volatile β -Diketonates of Neptunium(IV) and (VI) // **Inorg. Chim. Acta**. 1988. Vol. 145. P. 315–325.

26. Сидоренко Г.В., Суглобов Д.Н., Гребенщиков Н.Р., Степанов А.В., Фридкин А.М. Способ выделения плутония из смеси с ураном. А.с. СССР N 1595794. Оpubл. 30.09.1990 // Б.И. 1990. № 36. С. 98.
27. Гребенщиков Н.Р., Сидоренко Г.В., Суглобов Д.Н. Тензиметрическое изучение аддуктов гексафторацетилацетонатов // **Радиохимия**. 1990. Т. 32, № 3. С. 14–19.
28. Гребенщиков Н.Р., Сидоренко Г.В., Суглобов Д.Н. Сублимация диэтилдитиокарбаматов РЗЭ // **Радиохимия**. 1990. Т. 32, № 6. С. 12–13.
29. Горшков Н.И., Сидоренко Г.В., Суглобов Д.Н. Летучие аддукты пивалоилтрифторацетонатов и гексафторацетилацетонатов РЗЭ с гексаметаполом // **Радиохимия**. 1994. Т. 36, № 2. С. 149–153.
30. Горшков Н.И., Сидоренко Г.В., Суглобов Д.Н. Синтез и изучение сублимационного поведения новых дитиокарбаматных комплексов РЗЭ // **Радиохимия**. 1994. Т. 36, № 2. С. 154–156.
31. Сидоренко Г.В., Суглобов Д.Н. Летучие гексафторацетилацетонатные комплексы бария, содержащие эрбий и *d*-элементы // **Радиохимия**. 1994. Т. 36, № 4. С. 309–310.
32. Горшков Н.И., Суглобов Д.Н., Сидоренко Г.В. Получение фосфатных, фторидных и оксисульфидных пленок РЗЭ методом газофазного термолитического разложения β-дикетонатных комплексов // **Радиохимия**. 1995. Т. 37, № 3. С. 196–200.
33. Суглобов Д.Н., Легин Е.К., Сидоренко Г.В., Борисова И.В., Лычев А.А., Варюхин В.А., Семенов Н.М., Мирославов А.Е. Способ нанесения технециевых покрытий. А.с. СССР № 1568570. Оpubл. 20.03.1995 // Б.И. 1995. № 8. С. 240.
34. Суглобов Д.Н., Легин Е.К., Сидоренко Г.В., Мирославов А.Е., Борисова И.В. Способ нанесения технециевых покрытий. А.с. СССР № 1623231. Оpubл. 20.03.1995 // Б.И. 1995. № 8. С. 240.
35. Горшков Н.И., Суглобов Д.Н., Сидоренко Г.В. Масс-спектрометрическое изучение некоторых летучих хелатов эрбия // **Радиохимия**. 1997. Т. 39, № 3. С. 235–239.
36. Сидоренко Г.В., Григорьев М.С., Гуржий В.В., Суглобов Д.Н., Тананаев И.Г. Кристаллическая и молекулярная структура димера ацетилацетоната уранила $[UO_2(C_5H_7O_2)_2]_2$ // **Радиохимия**. 2009. Т. 51, № 4. С. 303–307.
37. Сидоренко Г.В., Григорьев М.С., Гуржий В.В., Кривовичев С.В., Суглобов Д.Н. Кристаллическая и молекулярная структура аддуктов пивалоилтрифторацетоната уранила с гексаметилфосфортриамидом и трифторацетилацетоната уранила с триметилфосфатом // **Радиохимия**. 2009. Т. 51, № 6. С. 495–502.
38. Сидоренко Г.В., Мирославов А.Е., Суглобов Д.Н. Газофазное осаждение тех-

нецневых покрытий путем термоллиза летучих карбонильных комплексов. I. Условия и эффективность осаждения покрытий из различных исходных соединений // **Радиохимия**. 2009. Т. 51, № 6. С. 503–508.

39. *Сидоренко Г.В.*, Мирославов А.Е., Суглобов Д.Н. Газофазное осаждение технецевых покрытий путем термоллиза летучих карбонильных комплексов. II. Химический и фазовый состав, микроструктура, коррозионная стойкость покрытий // **Радиохимия**. 2009. Т. 51, № 6. С. 509–518.

40. *Сидоренко Г.В.*, Григорьев М.С., Гуржий В.В., Кривовичев С.В., Мирославов А.Е., Суглобов Д.Н. Кристаллическая и молекулярная структура ацетилацетоната трикарбонилтехнеция и его аддукта с диэтиламином // **Радиохимия**. 2010. Т. 52, № 2. С. 126–131.

41. *Сидоренко Г.В.* Летучие карбонильные соединения технеция: парообразование и термический распад // **Радиохимия**. 2010. Т. 52, № 6. С. 539–552.

42. Miroslavov A.E., *Sidorenko G.V.*, Suglobov D.N., Grigor'ev M.S., Gurzhiy V.V. A Comparative Study of Technetium Carbonyl Complexes with O,O- and S,S-Bidentate Ligands // **Nucl. Med. Biol.** 2010. Vol. 27. P. 677.

43. Miroslavov A.E., *Sidorenko G.V.*, Suglobov D.N., Grigor'ev M.S., Gurzhiy V.V. A Comparative Study of Technetium Carbonyl Complexes with O,O- and S,S-Bidentate Ligands // *Technetium and Other Radiometals in Chemistry and Medicine* / Eds U. Mazzi, W.C. Eckelman, W.A. Volkert. Padova: SGE Editoriali, 2010. P. 57–60.

Редактор О. Д. Фёдорова

Лицензия ЛР № 020593 от 07.08.97

Подписано в печать 12.01.11. Формат 60х84 1/16. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 2. Уч. -изд. л. 2. Тираж 100 экз. Заказ 70206.

Отпечатано с готового оригинал-макета, предоставленного автором,
в Цифровом типографском центре Издательства Политехнического университета.

195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 29.

Тел.: 550-40-14

Тел./факс: 297-57-76