

Изотопная перегруппировка ацетилацетонатов и Еп - ацетатов изотопов природного ряда урана и тория.

"The complementarity principle in chemistry of complexes of metals and non-metals."

М.А Рехтер, Б.А. Рехтер

Каждому природному ряду урана и тория соответствует множество рядов координационных соединений. Изотопная перегруппировка является методом образования комплексов неметаллов (Rn, At, Ne, Kr, Xe, Si, Te) из комплексов металлов. Дигетарил - β - дикетоны в качестве полилигандных комплексобразующих агентов.

π - Доноры и π - акцепторы в растворителях как мера защиты лигандов от α - и β - излучений.

Из ацетилацетона и катионов долгоживущих изотопов получают ацетилацетонаты (асас) общей формулы $[K(асас)_n]$, где K - комплексобразователь, n - число бидендатных лигандов, равное 1, 2, 3, 4, $KЧ$ - координационное число, $ПП$ - период полураспада: a - годы, d - сутки, h - часы, m - минуты, s - секунды, st - стабильное под символами изотопов, $ЦРП$ - цепочка радиоактивных превращений, $ЭЗ$ - электронный захват.

В случае короткоживущих изотопов выбирают ЦРП из нескольких веществ, первое с ПП, достаточным для его синтеза, последнее, и, если возможно, другие, идентифицируют. Строение остальных промежуточных соединений определяется на их основе (ЦРП № 7, 2, таблица). Из всех соединений составляют ряды, в которых комплексобразователи расположены в той же последовательности, что и одноимённые изотопы в природных рядах U и Th. Таким образом, каждому β - дикетону соответствуют ряды β - дикетонатов последних. На таком же принципе построены ЦРП Еп - комплексов этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЕДТА), искусственных изотопов, включая комплексы щелочных металлов с краун - эфирами и криптандами.

Впервые публикуемая статья по этому вопросу базируется на возможности спонтанных превращений каждого материнского координационного соединения ряда в дочернее в результате α - и β - распада его комплексобразователя и возможности защиты их лигандов от ра-

диации с помощью π -донорных и π -акцепторных органических веществ, притягивающих к себе α - и β -частицы и реагирующих с ними.

Приводим теоретический анализ упомянутых соединений.

При низких температурах в каждом ряду или их отдельной ЦРП соблюдается правило: КЧ дочернего асас не может превышать величину материнского асас. При предсказании его КЧ принимается во внимание принцип сохранения им максимально возможного числа лигандов последнего. Их потери имеют место в тех случаях, когда положение элемента в Периодической системе Д. И. Менделеева не позволяет удержать их (ЦРП № 1, 3, 4, 5, 6). Превращение одного асас (любого координационного соединения) в другой называется изотопной перегруппировкой. Она относится к радиохимическим реакциям, связанным с превращением атомных ядер и не зависит от химической природы лигандов и КЧ участвующих в ней веществ, за исключением ограничения правилом для ряда или его ЦРП. В процессе изотопных перегруппировок не имеет значения, являются ли комплексообразователи металлами или неметаллами. На этой основе её рассматривают как реакцию получения *in situ* соединений не типичных комплексообразователей - Rn, At. Об образовании последних судят по идентифицированным асас ^{211}Pb (I), (II); ^{212}Pb (II); ^{207}Pb (I), (II); ^{208}Pb (II) с привлечением ^{215}Bi (I).

С целью изучения рядов асас урана и тория они разделены на (ЦРП) № 1 - 7, из которых № 2, 7 обсуждаются ниже (теоретически предсказываемые КЧ):

(K) = ^{235}U (8) $\rightarrow$ ^{231}Th (8), ^{231}Pa (8) $\rightarrow$ ^{227}Ac (6) $\rightarrow$ № 1; ^{227}Th (8) $\rightarrow$ ^{223}Ra (4), ^{219}Rn , ^{215}Po , ^{215}At , ^{211}Pb , ^{211}Bi , ^{211}Po , ^{207}Tl $\rightarrow$ ^{207}Pb (4) $\rightarrow$ № 3; ^{238}U (8) $\rightarrow$ $\rightarrow$ ^{234}Th (8) $\rightarrow$ ^{234}Pa (8) $\rightarrow$ ^{234}U (8) $\rightarrow$ ^{230}Th (8) $\rightarrow$ ^{226}Ra (4) $\rightarrow$ № 4; [^{230}Th (8)] $\rightarrow$ [^{226}Ra (4)], ^{222}Rn , ^{218}Po , ^{218}At , ^{218}Rn , ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{214}Po , ^{210}Tl , ^{210}Pb , ^{210}Bi , ^{210}Po , ^{206}Tl $\rightarrow$ ^{206}Pb (4) $\rightarrow$ № 5; ^{232}Th (8) $\rightarrow$ ^{228}Ra (4) $\rightarrow$ ^{228}Ac (4) $\rightarrow$ ^{228}Th (4) $\rightarrow$ № 6.

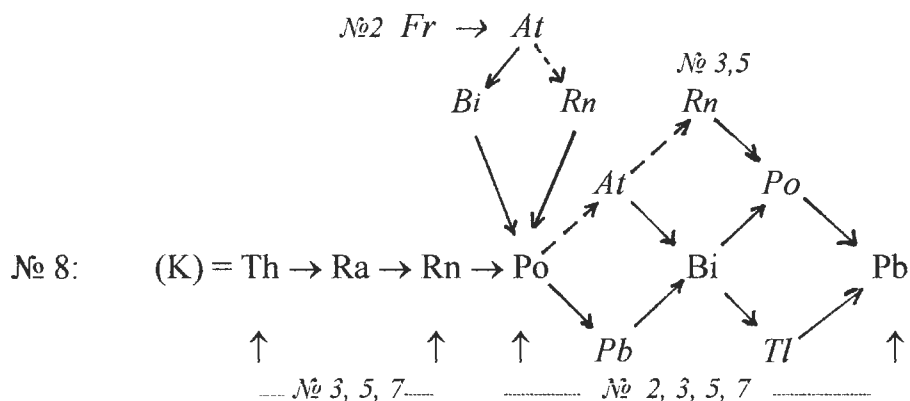
ЦРП № 1, 4, 6 составлены из долго- и короткоживущих, но расположенных между ними асас. Их радиоактивный распад в первые соединения может быть использован для доказательства существования изотопной перегруппировки ($K = ^{234}\text{Th} \rightarrow ^{234}\text{Pa} \rightarrow ^{234}\text{U}$; $^{231}\text{Th} \rightarrow ^{231}\text{Pa}$). С этой целью по методу получения тетраакс - асас ^{232}Th [1], синтезируют аналогичные соединения ^{234}Th и ^{231}Th и выдерживают их до полного превращения в асас конечных соединений.

В ЦРП № 2, 3, 5, 7 входит основная масса короткоживущих асас. В них наиболее сложные случаи изотопной перегруппировки и, следовательно, возможные доказательства α - и β -распадов каждой пары соединений. На основе правила, определяющего пределы величин КЧ дочерних асас и принципа сохранения ими максимально возможного

числа лигандов материнских *асас*, следует, что каждое соединение в ЦРП № 2 имеет КЧ 2, а в № 3, 5, 7 от ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra до ^{207}Pb , ^{208}Pb , ^{206}Pb - КЧ 4.

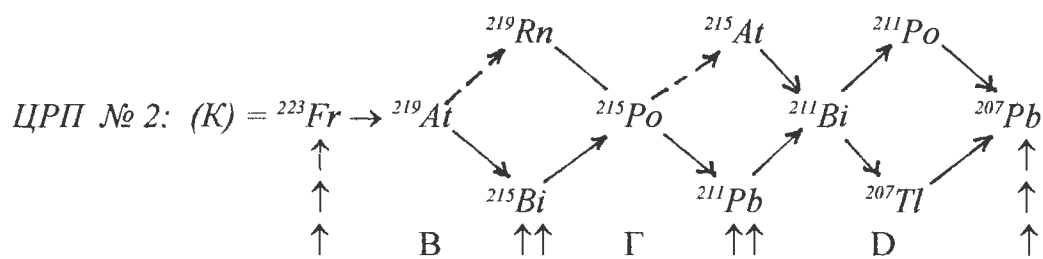
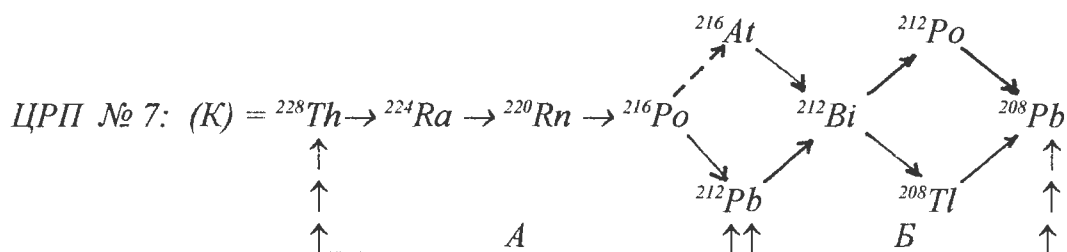
Как отмечалось, для проведения изотопных перегруппировок синтезируют одно или несколько веществ в каждой ЦРП, устанавливают их КЧ, снимают спектральные данные. Естественно, что в ЦРП № 3, 7 ими должны были быть *асас* ^{224}Ra , ^{223}Ra . Однако, из-за слабой комплексобразующей способности этого элемента они не доступны. Вместо них берут тетракис-*асас* ^{228}Th , ^{227}Th . При радиоактивном распаде последних возникают упомянутые соединения радия, продолжающие серию изотопных перегруппировок вплоть до бис-*асас* ^{208}Pb , ^{207}Pb . Соединения ^{230}Th и ^{226}Ra относятся к долгоживущим, но символически перенесены в ЦРП № 5, подчеркивая её сходство с ЦРП № 3, 7.

Чтобы установить минимум синтетически необходимых *асас* для доказательства изотопных перегруппировок в ЦРП № 3, 5, 7, их объединяют в общую схему комплексобразователей № 8 без указания относительных атомных масс:



Выше отмечено, что изотопная перегруппировка не зависит от КЧ материнского и дочернего *асас*. В каждом соединении ЦРП № 3, 5, 7 по два бидендатных лиганда, а изотопная перегруппировка ещё возможна и при наличии одного из них. Поэтому в общую схему № 8 включена и ЦРП № 2, большинство комплексобразователей которой претерпевают α - и β -распады по аналогичным маршрутам.

Экспериментальные данные, полученные на каждой паре веществ в ЦРП № 7, в одинаковой мере присущи и каждой паре в ЦРП № 2, 3, 5, а установленные на № 2, справедливы и для трёх остальных без дальнейших доказательств. Это позволяет свести к минимуму число манипуляций с короткоживущими *асас* при прослеживании их изотопных перегруппировок (таблица) и имеет особое значение, так как всякие доказательства на веществах с КЧ 2 очень трудны.



Выбор ЦРП № 7 объясняется ПП ^{212}Pb , равного 10,66 h, что достаточно как для его синтеза, так и идентификации. На этой основе она разделена на фрагменты А и Б, которые изучают отдельно. ЦРП № 2 привлечена прежде всего для выяснения образования и превращений асас At и также разделена на фрагменты В, Г и Д.

Сами эксперименты по доказательству изотопных перегруппировок не сложны. Образец синтетического асас ^{228}Th , ^{212}Pb , ^{223}Fr в атмосфере инертного газа выдерживают при $-78 - 100^\circ\text{C}$ или даже при охлаждении жидким азотом и в периодически отбираемых пробах спектральным анализом определяют появление новых изотопов. При их наличии снимают масс-спектры для определения M^+ . Везде, где это возможно, используют рентгеноструктурный анализ (РСА) ($K = ^{234}\text{U}$, ^{231}Pa , ^{208}Pb , ^{207}Pb , ^{206}Pb , ^{210}Pb , ^{210}Po).

Анализ общей схемы № 8 с привлечением ЦРП № 7 и № 2 приведены в таблице.

В рядах асас урана и тория или их отдельных ЦРП широко распространена изомерия.

Каждый из них изомерен соединению аналогичного строения, комплексообразователем которого служит элемент Периодической системы Д. И. Менделеева: ^{238}U , ^{231}Pa , ^{232}Th , ^{227}Ac , ^{210}Po , ^{226}Ra , ^{223}Fr , Bi, Tl, Pb (модельные соединения). В обоих веществах один и тот же качественный и количественный элементный состав, близкие физические и одинаковые химические свойства, спектральные данные, параметры РСА. Они отличаются относительными молекулярными массами, ПП комплексообразователей и устойчивостью молекулы к деструкции, вызванной

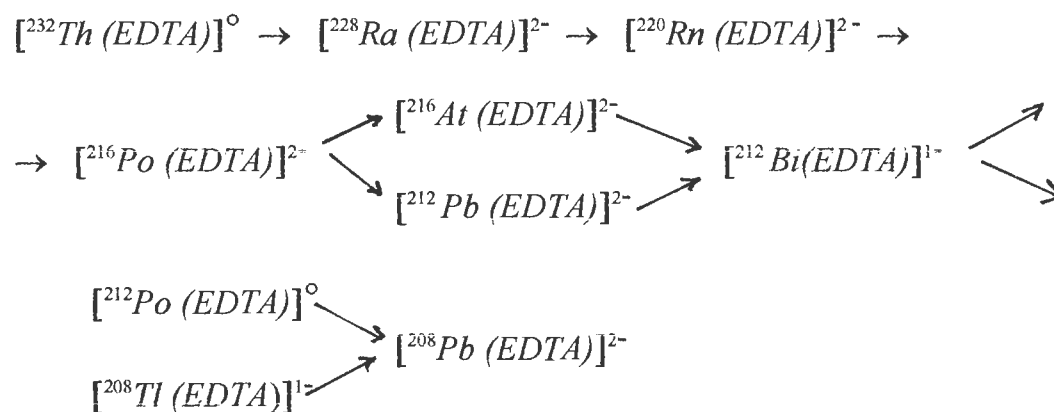
их α - и β -излучением. Следовательно, для любого асас, независимо от величины его ПП, характерны свойства модельного соединения в той же степени, в какой изучено оно само. В качестве примера взяты изомерные асас Рс: ^{210}Po , ^{218}Po , ^{216}Po , ^{215}Po , ^{214}Po , ^{212}Po , ^{211}Po с ПП изотопов соответственно 138,38 d, 3,05 m, 0,15 s, $1,8 \cdot 10^{-3}$ s, $1,64 \cdot 10^{-4}$ s, $3 \cdot 10^{-7}$ s, 0,516 s. Свойства первого из них характерны и для каждого изомера.

В результате ряда перегруппировок в ЦРП № 2 - 5, 7 образуются изотопные изомеры одного и того же радиоактивного элемента. Сформулированное выше правило ограничивает их число в ряду или его отдельных ЦРП: (K) = ^{219}At , ^{215}At ; ^{215}Bi , ^{211}Bi ; ^{215}Po , ^{211}Po ; ^{211}Pb , ^{207}Pb (№ 2); ^{215}Po , ^{211}Po ; ^{211}Pb , ^{207}Pb (№ 3); ^{238}U , ^{234}U ; ^{234}Th , ^{230}Th (№ 4); ^{222}Rn , ^{218}Rn ; ^{218}Po , ^{214}Po ; ^{210}Po ; ^{214}Bi , ^{210}Bi ; ^{210}Tl , ^{206}Tl ; ^{214}Pb , ^{210}Pb , ^{206}Pb (№ 5); ^{216}Po , ^{212}Po ; ^{212}Pb , ^{208}Pb (№ 7).

Таким образом существует правило: общему числу изотопов m какого-либо радиоактивного элемента природного ряда урана и тория соответствует $m + 1$ асас с одинаковыми КЧ, если в их состав не входит элемент модельного соединения, и равно m , если он является одним из них.

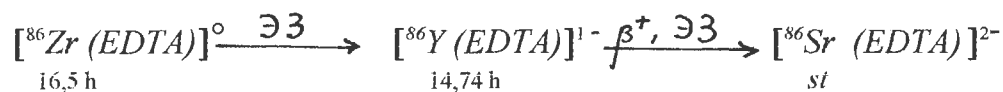
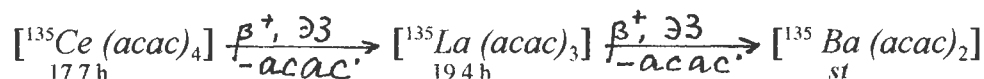
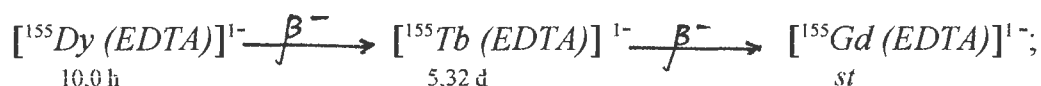
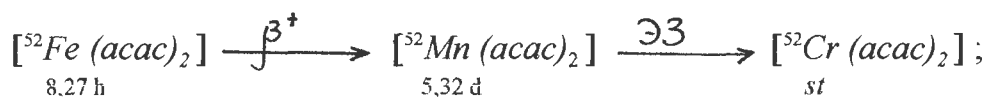
В масс-спектре модельного соединения M^+ и металлсодержащие характеристические ионы максимально интенсивны по сравнению с аналогичными ионами в масс-спектрах других изотопных изомеров. Поэтому они незаменимы при идентификации изомеров короткоживущих асас.

Анализ асас природного ряда U и Th дополняют Еп-ацетаты общей формулы $[K(\text{EDTA})]^{-(4-n^+)}$, где n^+ - заряд иона комплексообразователя [2]. Для них характерно внутримолекулярное изменение координации без отщепления каких либо фрагментов. ЦРП № 7 при обычных условиях и комнатной температуре показана ниже:

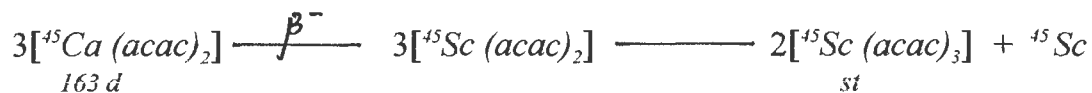
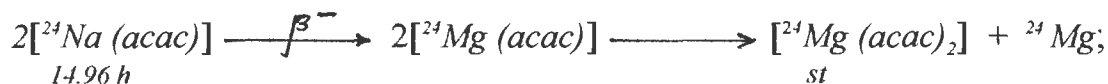


Их наиболее важная особенность - образование прочного комплекса с ^{224}Ra , ^{223}Ra и возможность непосредственного превращения их в следующие за ними соединения. Комплексы ^{220}Rn , ^{219}At , ^{223}Fr с EDTA прочнее, чем с ацетилацетоном.

Асас и Еп - ацетаты искусственных изотопов подробно не рассматриваются. Но даже выборочные примеры показывают, что и здесь превращение материнского соединения в дочернее происходит как без потери лигандов или изменения координации, так и с их частичными потерями или изменением координации [3]:



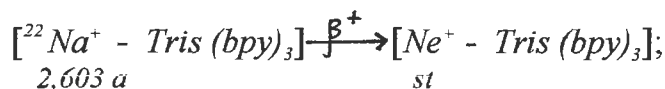
В рядах *асас* U и Th изотопную перегруппировку проводят при низких температурах в атмосфере инертного газа, поэтому вероятнее всего нет и диспропорционирования образующихся соединений. С повышением температуры в обычных условиях такой процесс возможен:



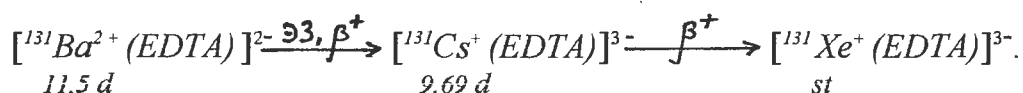
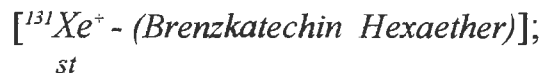
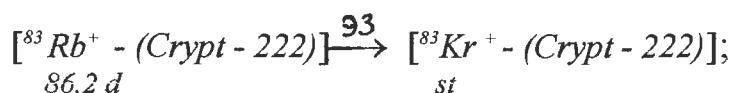
Рассмотрим первый пример. Доказано существование Mg^+ , но его соединения до сих пор не выделены [3]. Изотопная перегруппировка позволяет наблюдать их существование при низких температурах. Так, выдерживание асас ^{24}Na при $-78^\circ C$ (наиболее часто применяемая при работе с малостабильными веществами) в абсолютном эфире до его полного превращения в соединение $^{24}Mg(I)$ и последующее введение в реакционную смесь рассчитанного количества хлора или эфирного

раствора трифенилметильного радикала приводит к смешанным соединениям типа $[Cl - ^{24}Mg(acac)]$ и $[(C_6H_5)_3C - Mg(acac)]$. Продукты диспропорционирования с этими веществами не реагируют.

ЦРП искусственных изотопов дают возможность получать комплексы неметаллов из комплексов металлов, включая полилигандные краун-эфирь и криптанды. Находящиеся внутри их "дырок" ионы $^{22}Na^+$, ^{83}Rb , ^{131}Cs , а также ^{131}Ba в Еп-комплексе превращаются при низких температурах в нерадиоактивные $^{22}Ne^+$, $^{83}Kr^+$, $^{131}Xe^+$:



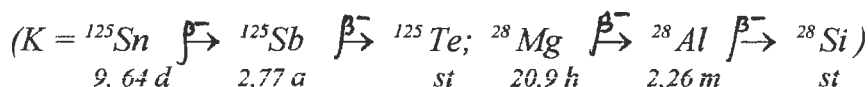
где bpy - фрагмент α , α - дипиридила;



Для получения устойчивых комплексов ионов щелочных металлов их радиусы и радиус "дырок" в краун-эфирях или криптандах должны быть близкими. Аналогичные комплексы с нерадиоактивными ионами описаны в [2, 4].

Рис 1,2

Комплексы неметаллов с EDTA образуются из комплексов металлов и в водных растворах



Из изложенного следуют преимущества полилигандных комплексобразующих агентов по сравнению с биденатным ацетилацетоном. β -Дикетоны, однако, могут выступать и в качестве полилигандных хелатобразующих агентов при введении в их молекулы гетероциклов,

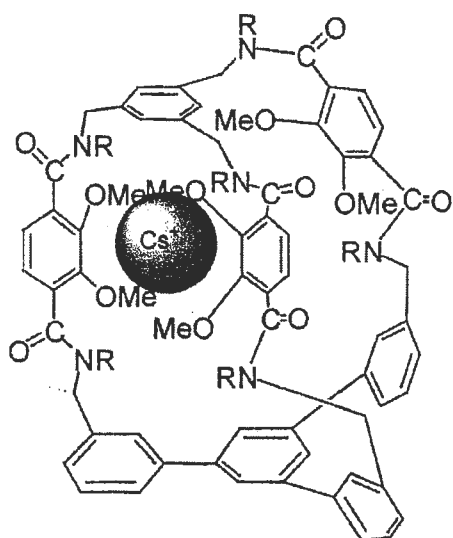


Fig. 1. Structure of the complex
of Cs^+ ($^{129}_{55}\text{Cs}^+$, $^{129}_{54}\text{Xe}^+$) with
'pyrocatechol hexaether' ($\text{R} = \text{Bn}$)

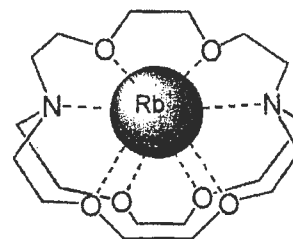
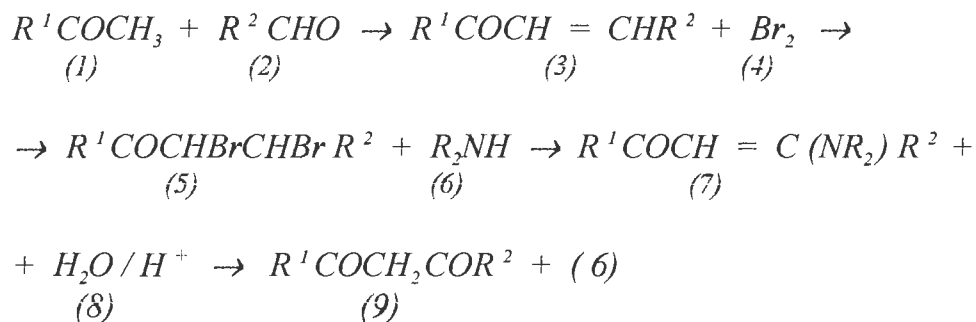


Fig. 2. Structure of the complex
of Rb^+ ($^{82}_{37}\text{Rb}^+$, $^{82}_{36}\text{Kr}^+$) with
[2.2.2]-cryptand

K emp. 7

гетероатомы которых координируются с комплексобразователями.

Общий метод синтеза таких соединений приведен на схеме, границы его применения определяются радикалами R^1 R^2 :



где $R^1 = R^2 =$ гетарил; $R^1 =$ гетарил, $R^2 =$ трет-алкил, CF_3 , CCl_3 , Ar; $R^1 =$ трет-алкил, CF_3 , CCl_3 , Ar, $R^2 =$ гетарил, $R_2\text{NH}$ - вторичный амин: пиперидин, диэтиламин, имидазол, 1, 2, 4 - триазол.

Значения R^1 и R^2 не даны - они изучаются в каждом классе гетероциклов.

Упрощение синтеза и ссылки на литературу - в сообщении [5].

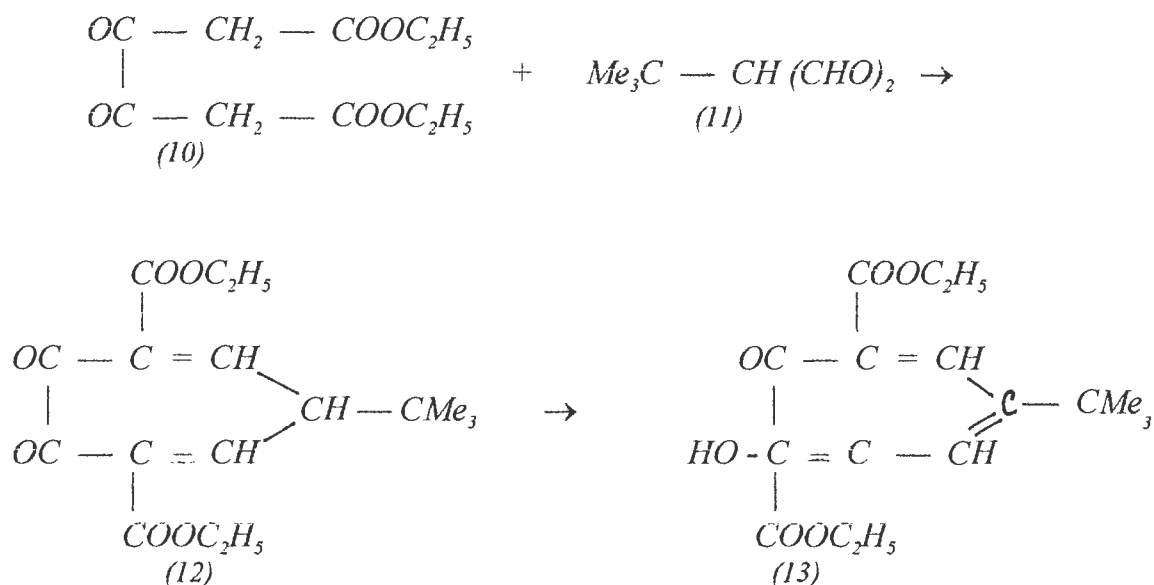
Например, при $R^1 = R^2 =$ имидазол образуется β -дикетон (9) с 4 координационными местами, и они удваиваются при участии в комплексобразовании двух молекул. Однако, в отличие от краун-эфиров и криптанов последний не образует комплекс с замкнутым контуром: между обеими его частями имеется зазор, величина которого варьирует в зависимости от радиуса иона комплексобразователя. В этом их преимущество, позволяющее надеяться на образование прочных комплексов с ионами щелочных металлов и неметаллов (Rn, At, Fr, Ra).

Отбор β -дикетонов для радиохимии целесообразно проводить с учётом структуры широко известного тиеноилтрифторацетона (ТТА), в молекуле которого сочетаются π -избыточный гетероцикл тиофен с электроотрицательной группой CF_3 : если R^1 - электродонорный радикал (Me_3C) или π -избыточный гетероцикл (фуран, тиофен, пиррол, индол и т. д.), то $R^2 = \text{CF}_3$, CCl_3 или π -недостаточный гетероцикл (пиридин, хинолин, изохинолин, полиазаароматические соединения). С увеличением числа атомов азота в гетероцикле возрастает интенсивность пика иона M^+ , что очень важно для идентификации вновь образующихся β -дикетонатов.

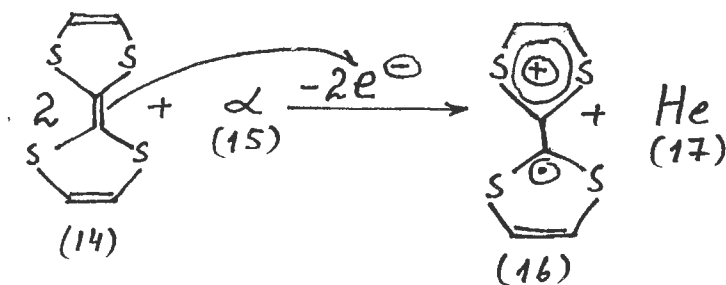
Ряды трополонатов изотопов U и Th не рассматриваются.

Отметим только простой синтез трополона (13) конденсацией диэтилового эфира кетипиновой кислоты (10) с трет-бутил-малон-

дизальдегидом (11) [6] в концентрированной H_2SO_4 при 3 - 5°C в течение 18 - 24 ч или в уксусной кислоте в присутствии ацетата пиперидина:

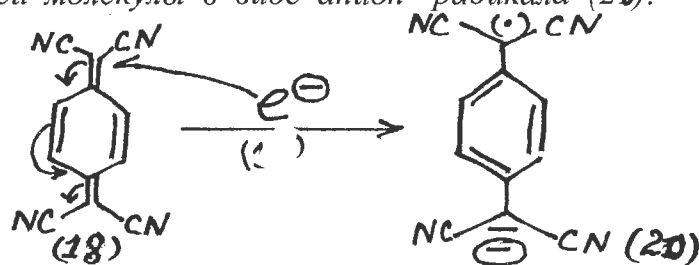


Для защиты лигандов от разрушения радиацией изотопную перегруппировку осуществляют в охлаждаемых растворах и атмосфере инертного газа в присутствии π -доноров и π -акцепторов [4, 7, 8] - "мишеней" для α - и β -частиц. К первым относятся тетратиафульвален ("TTF") (14) и его аналоги - тетраметил-, тетрафенил-, тетрациано- "TTF", тетратиаантрацен ("TTT"), бис(этилендитиотетратиафульвален ("BEDT - TTF"), тетраселенфульвален ("TSF"), тетраметилтетраселенафульвален ("TMTSF"), гексаметилентетраселенафульвален ("HMTSeF"). Их молекулы можно рассматривать как олефин с двойной связью очень высокой электронной плотности с чрезвычайно выраженным стремлением отдавать электрон, стабилизируясь в виде ароматического секстета - катион - радикала (16), ~~либо продукта присоединения по двойной связи (18). Последняя реакция характерна и для кумуленов ароматического ряда, которые также относятся к π -донорам.~~ Они наиболее пригодны для захвата α - и β^+ -частиц. В зависимости от интенсивности излучения применяют их избыток, в 10 - 100 раз превышающий число последних.



Существенную роль в этом процессе играет постоянно охлаждаемый растворитель с кратной связью - ацетонитрил или трудно полимеризующийся 1,2 - ди - трет - бутил - этилен и другие подобные соединения, способные также присоединять α - частицы по кратной связи. Вылетающая из ядра комплексобразователя с энергией 2 - 8 МэВ, α - частица разрушает все встречающиеся на её пути молекулы, но потеряв свою энергию, реагирует в основном с π - донорами, как описано выше. β^+ - частица захватывается "ТТФ" с образованием (16) и двух квантов энергии: (14) — $e^- + \beta^+ \rightarrow \leftarrow (16) + 2\gamma$. (18)

π - Акцепторы - тетрацианохинодиметан ("TCNQ"), тетрацианоафтохинодиметан ("TNAP"), тетрацианопиренохинодиметан ("TCNP"), тетрагидропиренохинодиметан ("TCNTP"), гексацианобутадиен или динитрил тетрацианомуконной кислоты ("HCBD" или "TCM"), гексацианотриметиленциклопропан ("NCP") предназначены для захвата β^- - частиц, как это показано на примере первого из них (18) с стабилизацией молекулы в виде анион - радикала (20):



Растворители - дифтордихлорметан, ~~нитрометан~~, нитробензол, DMSO, ~~Et эфир трифторуксусной кислоты~~.

π - Акцепторы содержат сопряженные системы двойных связей, способные улавливать и α - частицы, хотя и менее эффективно, чем π - доноры. Возможно они являются "универсальными мишенями" как для β^- , так и α - частиц. π - Доноры и π - акцепторы могут быть предварительно нанесены на инертные носители - уголь, кизельгур, силикагель. Если исследуемое вещество не растворимо, становится воз-

можно уменьшить количество "горячих" побочных продуктов путём удаления их вместе с растворителем сливом его и заменой свежей порцией. ПП исследуемых соединений определяют масс-спектрометрически. При отсутствии деструкции лигандов относительная интенсивность пика иона M^+ равномерно снижается с уменьшением времени ПП. Резкое отклонение от этой зависимости сигнализирует об их распаде, исчезновении M^+ - о полном разрушении молекулы. При различных значениях относительных молекулярных масс исследуемого комплекса и π -донора или π -акцептора возможен прямой анализ M^+ продуктов реакционной смеси методом хромато-масс-спектрометрии.

При α -распадах явление изучают на En -ацетатах ^{224}Ra , ^{223}Ra , ^{228}Th , ^{210}Po (ПП 3,66 d, 11,7 d, 1,93 a, 138,38 d) и асас последних двух, при β^- -излучении - на этих же комплексах ^{212}Pb , ^{231}Th , ^{234}Th , ^{212}Bi (ПП 10,66 h, 25,7 h, 24,1 d, 5,01 d).

Примеры β^+ -излучений приведены выше.

Выводы.

1. Статья М. А. Рехтера и Б. А. Рехтера „Изотопная перегруппировка ацетилацетонатов и En -ацетатов изотопов природного ряда урана и тория“ содержит описание нового метода анализа соединений короткоживущих изотопов путём включения их в цепочку радиоактивных превращений

между синтезируемым и идентифицируемым концевыми членами ряда и защите лигандов комплексов с помощью π -доноров (тетратиафульвалены) и π -акцепторов (тетрацианохинодиметанов) - мишеней для α , β^+ , β^- -частиц, притягивающих их и взаимодействующих с ними

2. Термины „Изотопная перегруппировка“ (2000 г) и „принцип комплементарности“ (2010 г) совпадают по содержанию. См. „коллективный метод исследования цепочек превращений комплексов“. В статье №3 на русском языке, но в первом случае он намного труднее по осуществлению в рядах U и Th и выделен особо!

Список литературы

- [1] U. Casellato, M. Vidali, P. A. Vigato. *Anorg. Chim. Acta*. 1976. 18. 77.
 - [2] Holleman - Wiberg. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 101 Auflage. Walter de Gruyter. Berlin. New York. 1995. S. 1143, 1185, 1220, 1821.
 - [3] Harry H. Binder. *Lexikon der Chemischen Elemente*. S. Hirzel Verlag. Stuttgart. Leipzig. 1999. S. 13, 28, 54, 131, 134, 146, 162, 185, 201, 238, 328, 344, 363, 367, 376, 399, 411, 534, 603, 622, 641, 647, 709, 720, 736, 744.
 - [4] H. R. Christen, F. Vögtle. *Organische Chemie*. Otto Salle Verlag. Frankfurt am Main. 1994. 3. 223 - 225.
 - [5] Б. А. Пехмеп, М. А. Пехмеп. *XTC*. 1998. 34. № 4. 561.
 - [6] C. Reichardt, E - U. Wüztwein. *Chem. Ber.* 1974. 107. 3454.
 - [7] M. Narita, C. U. Pittman, Jr. *Synthesis*. 1976. 489.
 - [8] L. Segura, N. Martin. *Angew. Chem.* 2001. 113, Nr. 8. 1417.
-

А н н о т а ц и я

к статье

*Изотопная перегруппировка ацетилацетонатов и
En-ацетанов изотопов природного ряда урана и тория*

1. Только на основе анализа цепочки радиоактивных превращений (ЦРП) из нескольких соединений короткоживущих изотопов возможно доказать образование *in situ* части из них и даже предсказать их свойства.

Изотопная перегруппировка является ещё одним методом изучения быстрых реакций.

2. Координационное число (КЧ) первого (синтезируемого) соединения ЦРП определяет КЧ остальных членов ряда. Отсюда следует возможность изучения множества соединений радиоактивных элементов с нехарактерными для них КЧ.

3. Анализ ЦРП природных и искусственных изотопов приводит к неизбежному выводу о существовании β -дикетонатов и En-ацетатов неметаллов.

4. Только изотопная перегруппировка позволяет ввести в полость краун-эфира или криптанда катион благородного газа (K_2^+ , Xe^+ и др.), используя для этого их комплексы с радиоактивными катионами щелочных и щелочноземельных металлов.

5. Сложность доказательства существования *асас* - ^{219}At обусловлена не столько тремя α -распадами в фрагментах **В** и **Г** ЦРП № 2 и тем, что ^{219}At образуется лишь в $10^{-3}\%$ случаев α -распада ^{223}Fr , а общеизвестной трудной доступностью последнего.

Его ацетилацетонат может быть легко приготовлен, несмотря на небольшую величину ПП ($T_{1/2} = 21,8$ мин.). Об этом свидетельствует опыт с получением такого же препарата Cs. При добавлении металлического Cs^1 к ацетилацетону в эфире прекращение выделения водорода происходит через 3-4 мин. Эфир быстро удаляют в вакууме роторного испарителя. Вещество не нуждается в доказательстве строения.

6. Впервые описаны реакции π -доноров (TTV и его аналогов) и π -акцепторов (TCNQ) в химических реакциях с λ , β -частицами после потери энергии и скорости.