

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Евсюниной Марии Валерьевны
на тему: «Экстракционные системы на основе диамидов 1,10-
фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот для извлечения и разделения
трехвалентных *f*-элементов»
по специальности 1.4.13– «Радиохимия»

Диссертационная работа Евсюниной Марии Валерьевны посвящена жидкостной экстракции и разделению трансплутониевых и редкоземельных элементов при помощи новых N,O-донорных экстрагентов на основе диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот с циклическими заместителями при амидных атомах азота, а также установлению закономерности «строение экстрагента – строения комплекса с лантаноидами – экстракционные свойства». Данные исследования необходимы для решения актуальной задачи фракционирования высокоактивных отходов (ВАО), образующихся при переработке ОЯТ. Разделения Am(III), Cm(III) и лантаноидов(III) является сложной задачей, поскольку физико-химические свойства этих элементов схожи. Изучение новых экстракционных систем для их выделения и разделения, а также установление закономерностей, связывающих структуру экстрагента с его свойствами необходимо для развития радиохимической промышленности в России и мире и для направленного синтеза новых экстрагентов с заданными экстракционными свойствами. Таким образом, данная работа имеет **высокую актуальность и практическую значимость.**

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 99 страницах, включает в себя 43 рисунка и 20 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 140 наименований.

Подробный обзор литературы включает большое число свежих публикаций, выполненных в последние 10 лет, что подтверждает высокую актуальность и востребованность диссертационной работы.

В экспериментальной части описываются методы и подходы к исследованию экстракции Am(III), Cm(III) и лантаноидов(III), установлению состава комплексов, образующихся в органической фазе, а также методики синтеза и характеристики комплексных соединений лантаноидов с исследуемыми лигандами в твёрдом виде. Выбор методик абсолютно адекватный, удачно комбинирует классические экстракционные методы и рентгеноструктурный анализ комплексов, что позволяет рассматривать полученные результаты как **достоверные**.

Обсуждение результатов разделено на две части: экстракционная и структурная. В первой части описываются экстракционные свойства диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты с циклическими заместителями при амидных атомах азота. Особое внимание уделяется производным с пирролидиновыми заместителями при амидных атомах азота, поскольку данный диамид обладает лучшими экстракционными характеристиками. Для диамида с фенилпирролидиновыми заместителями была изучена экстракция Am(III) из раствора-имитатора ВАО, содержащего ~ 10 г/л РЗЭ и подтверждена возможность выделения Am(III) с коэффициентами разделения выше 10 по отношению к лантаноидам(III).

Во второй части описываются комплексные соединения всего ряда нитратов лантаноидов с диамидами 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты, отличающимися наличием атомов хлора в 4,7-положениях фенантролинового фрагмента. Сделаны выводы о зависимости «структура – свойства»: даже небольшая предорганизация экстрагента за счет замыкания алкильных заместителей в цикл приводит к увеличению эффективности экстракции трехвалентных *f*-элементов; введение электроноакцепторной CF₃-группы в структуру диамида приводит к резкому уменьшению его экстракционной способности; введение атомов хлора фенантролиновое ядро

увеличивает длины связей $M-N_{phen}$ что, в свою очередь, приводит к уменьшению устойчивости комплексных соединений и снижению экстракционной способности диамидов. Полученные **выводы обоснованы** хорошо воспроизводимыми экспериментальными результатами, и сопоставлением с опубликованными работами и теоретическими положениями современной жидкостной экстракции. **Новизна** сделанных автором выводов также не вызывает сомнений.

Основные материалы диссертации опубликованы в 5 статьях в международных периодических изданиях и в 7 тезисах отечественных и международных конференций. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации.

По тексту диссертации имеются следующие замечания и вопросы:

1. В обзоре литературы отмечена возможность выделения америция во многих экстракционных процессах: комбинация **PUREX+DIAMEX+LUCA**-процессов или индивидуальный **EXAm**-процесс, но не рассмотрены отечественные работы по экстракции РЗЭ-ТПЭ из ВАО в ТБФ в присутствии высаливателей или по экстракции окисленных форм америция в ТБФ.

2. Для метилпирролидиновых диамидов (**MePyrrPhen** и **MePyrrPhenCl**) были получены индивидуальные R,R-изомеры и изучены их экстракционные свойства. Но в литературном обзоре отмечено, что S,S-изомеры ди-2-этилгексилбутирамида экстрагируют плутоний эффективнее, чем R,R-изомеры. Почему не были синтезированы и исследованы более перспективные S,S-изомеры в работе не объяснено.

3. Автор обнаружил аномально сильное снижение растворимости диамидов в F-3 (**PyrrPhen** - 0,13 М и **PyrrPhenCl** - 0,015 М; **CF3PyrrPhen** - 0,34 М и **CF3PyrrPhenCl** - 0,02 М) при введении хлора в фенантролиновое ядро. Есть ли гипотезы о причинах этого явления?

4. В работе сделан вывод о возможности использования раствора **PhPyrrPhen** в F-3 для выделения америция(III) из раствора-имитатора ВАО с факторами селективности больше **10** по отношению к лантаноидам(III). Но

анализ данных табл. 8 и 9 автореферата показывает, что совместно с америцием из модельного ВАО экстрагируется 1,56 г/л лантаноидов из исходных 10,8 г/л, т.е. коэффициент очистки америция от суммы лантаноидов менее **6,9**.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования М.В. Евсюниной. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.13 – «Радиохимия» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Евсюнина Мария Валерьевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.13 – «Радиохимия».

Официальный оппонент:

доктор химических наук, ученый секретарь-начальник отдела ученого секретаря АО «Радиевый институт имени В.Г. Хлопина»



Смирнов Игорь Валентинович

08.12.2022

Контактные данные:

тел.: +7 (812) 2975667, e-mail: igor_smirnov@khlopin.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 02.00.14 – Радиохимия

Адрес основного места работы:

194021, Россия, г. Санкт-Петербург, 2-ой Муринский пр., 28

Акционерное общество «Радиевый институт имени В.Г. Хлопина»

Телефон: (812) 3469029 доб. 4132

e-mail: radium@khlopin.ru

Подпись сотрудника АО «Радиевый институт имени В.Г. Хлопина»

Смирнова Игоря Валентиновича удостоверяю:



Смирнова И.В.