

Заключение диссертационного совета МГУ.014.6
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук
Решение диссертационного совета от «19» декабря 2022 г. № 74

О присуждении Евсюниной Марии Валерьевне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «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» принята к защите диссертационным советом «09» ноября 2022 года, протокол № 67.

Соискатель Евсюнина Мария Валерьевна, 1994 года рождения, в 2018 году окончила специалитет химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», в 2022 г. окончила очную аспирантуру Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» на кафедре радиохимии химического факультета по направлению 04.06.01 – «Химические науки», специальность 1.4.13 – «Радиохимия».

Соискатель работает на химическом факультете Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» с 2020 г. в должности ведущего инженера.

Диссертация выполнена в лаборатории Дозиметрии и радиоактивности окружающей среды кафедры радиохимии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научный руководитель – кандидат химических наук Матвеев Петр Игоревич, доцент кафедры радиохимии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Официальные оппоненты:

Смирнов Игорь Валентинович доктор химических наук, старший научный сотрудник/доцент, ученый секретарь-начальник отдела ученого секретаря Акционерного общества «Радиевый институт имени В.Г. Хлопина»;

Смирнова Светлана Валерьевна, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения «Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова»;

Степанов Сергей Илларионович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Федерального

государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» - дали положительные отзывы на диссертацию.

Соискатель Евсюнина М.В. имеет 21 опубликованную работу, в том числе по теме диссертации 12 работ, из них 5 статей, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.13 – «Радиохимия».

1. Lempert P.S., Matveev P.I., Yatsenko A.V., **Evsyunina M.V.**, Petrov V.S., Tarasevich B.N., Roznyatovsky V.A., Dorovatovskii P.V., Khrustalev V.N., Zhokhov S.S., Solov'ev V.P., Aslanov L.A., Petrov V.G., Kalmykov S.N., Nenajdenko V.G., Ustyniuk Y.A. The impact of alicyclic substituents on the extraction ability of new family of 1,10-phenanthroline-2,9-diamides // RSC Advances. 2020. Vol. 10. № 44. P. 26022-26033. (Scopus, WoS, IF 4.036; 50 %)

2. **Евсюнина М. В.**, Матвеев П. И., Калмыков С. Н., Петров В. Г. Экстракционные системы для разделения An(III) и Ln(III): обзор статических и динамических испытаний. // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2021. Т. 62. № 5. С. 387-424. (Evsyunina M.V., Matveev P.I., Kalmykov S.N., Petrov V.G. Solvent extraction systems for separation of An(III) and Ln(III): overview of static and dynamic tests // Moscow University Chemistry Bulletin. 2021. Vol. 76. № 5. P. 287-315.) (Scopus, IF 0.54; 90 %)

3. Lempert P.S., **Evsyunina M.V.**, Nelyubina Y.V., Isakovskaya K.L., Khrustalev V.N., Petrov V.S., Pozdeev A.S., Matveev P.I., Ustyniuk Y.A., Nenajdenko V. G. Significant impact of lanthanide contraction on the structure of the phenanthroline complexes // Mendeleev Communications. 2021. Vol. 31. № 6. P. 853-855. (Scopus, WoS, IF 1.837; 70 %)

4. Ustyniuk Y.A. Lempert P.S., Roznyatovsky V.A., Lyssenko K.A., Gudovanny A.O., Matveev P.I., Khult E.K., **Evsyunina M.V.**, Petrov V.G., Gloriov I.P., Pozdeev A.S., Petrov V.S., Avagyan N.A., Aldoshin A.S., Kalmykov S.N., Nenajdenko V.G. First Trifluoromethylated Phenanthroline-diamides: Synthesis, Structure, Stereodynamics and Complexation with Ln (III) // Molecules. 2022. Vol. 27. № 10. P. 3114. (Scopus, WoS, IF 4.927; 30 %)

5. Lempert P.S., **Evsyunina M.V.**, Matveev P.I., Petrov V.S., Pozdeev A.S., Khult E.K., Nelyubina Y.V., Isakovskaya K.L., Roznyatovsky V.A., Gloriov I.P., Tarasevich B.N., Aldoshin A.S., Petrov V.G., Kalmykov S.N., Ustyniuk Y.A., Nenajdenko V.G. 2-Methylpyrrolidine derived 1,10-phenanthroline-2,9-diamides: promising extractants for Am(III)/Ln(III) separation // Inorganic Chemistry Frontiers. 2022. Vol. 9, №17, P.4402-4412. (Scopus, WoS, IF 7.779; 60 %)

На диссертацию и автореферат поступило 3 отзыва, все положительные.

Выбор официальных оппонентов обосновывался тем, что Смирнов Игорь Валентинович – специалист в области радиохимии и разделительной химии; Смирнова Светлана Валерьевна – специалист в области аналитической химии и жидкостной экстракции; Степанов Сергей Илларионович – специалист в технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решены вопросы, имеющие значение для развития радиохимии: **1)** Изучены экстракционные свойства диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот с циклическими заместителями при амидных атомах азота по отношению к Am(III), Cm(III), лантаноидам(III); **2)** Показаны различия экстракционных свойств отдельных диастереомеров диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот по отношению к Am(III), Cm(III) и лантаноидам(III); **3)** Изучены кристаллические структуры комплексных соединений полного ряда нитратов лантаноидов (кроме Pm) с двумя диамидами 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты.

Практическая значимость работы Евсюниной М.В. заключается в следующем: **1)** Установлено, что снижение конформационной подвижности экстрагента за счет замены двух алкильных заместителей на более жесткие циклические заместители приводит к увеличению коэффициентов распределения трехвалентных *f*-элементов; **2)** Показано, что в комплексах лантаноидов с диамидами 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот в твердом виде происходит смена координационного числа лантаноида с 10 на 9 при переходе от Dy к Ho (в случае N,N,N',N'-тетрабутилдиамида 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты), либо при переходе от Tm к Yb (в случае N,N,N',N'-тетрабутилдиамида 1,10-фенантролин-4,7-дихлор-2,9-дикарбоновой кислоты); **3)** Показано, что введение электроноакцепторных заместителей в структуру диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот приводит к уменьшению экстракционной способности по отношению к трехвалентным *f*-элементам; **4)** Предложена новая экстракционная система для выделения Am(III) из ВАО, обладающая фактором селективности $SF(Am/Ln) \geq 10$ в присутствии других компонентов ВАО.

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. Положения, выносимые на защиту, содержат новые научные результаты и свидетельствуют о личном вкладе автора в науку, а именно: **1)** Диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот, содержащие в амидном фрагменте пяти- и шестичленные гетероциклы, обладают более высокой экстракционной способностью по отношению к Am(III), Cm(III) и лантаноидам(III), чем их аналоги с алкильными заместителями при амидных атомах азота; **2)** Введение атомов хлора в 4,7-положения фенантролинового ядра приводит к увеличению длин связей M-Nphen в комплексах в твердом виде, что, в свою очередь, приводит к уменьшению устойчивости комплексных соединений и снижению экстракционной способности диамидов. **3)** В кристаллических комплексах нитратов лантаноидов с диамидами 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот происходит изменение координационного числа лантаноида с 10 на 9 при переходе от Dy к Ho в случае комплекса с N,N,N',N'-тетрабутилдиамидом 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты, либо при переходе от Tm к Yb в случае комплексов с N,N,N',N'-тетрабутилдиамидом 1,10-фенантролин-4,7-дихлор-2,9-дикарбоновой кислоты. **4)** Экстракционная

система на основе (2-фенилпирролидин-1-ил)(9-((2-фенилпирролидин-1-ил)карбонил)-1,10-фенантролин-2-ил)метанона пригодна для выделения Am(III) из ВАО с фактором селективности $SF(\text{Am}/\text{Ln}) \geq 10$ в присутствии других компонентов ВАО.

Личный вклад автора заключается в критическом обзоре литературы, постановке цели и задач работы, в синтезе комплексных соединений лантаноидов(III) с диамидами 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот и получении монокристаллов, пригодных для РСА, в проведении всех экстракционных экспериментов; в анализе и обработке экспериментальных данных, в том числе результатов ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения с электрораспылением, а также результатов рентгеноструктурного анализа и подготовке основных публикаций по выполненной работе.

На заседании «19» декабря 2022 года диссертационный совет принял решение присудить Евсюниной М.В. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 6 докторов наук по специальности 1.4.13 – «Радиохимия» (химические науки), участвовавших в заседании, из 23 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за - 17, против - 0, недействительных бюллетеней- 0.

Председатель диссертационного совета,
доктор хим. наук, академик РАН

Калмыков С.Н.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
канд. хим. наук

Северин А.В.

19 декабря 2022 года