

## ОТЗЫВ

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

**Актуальность темы.** Диссертационная работа Евсюниной М.В., посвященная исследованию экстракционных свойств диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот для извлечения и разделения трехвалентных  $f$ -элементов, в частности Am(III), Cm(III) и Ln(III), из азотнокислых растворов имеет важную практическую направленность на решение научно-технической задачи по выделению минорных актиноидов, Am(III) и Cm(III), из высокоактивных (ВАО) азотнокислых растворов первого цикла экстракции PUREX-процесса для последующей трансмутации в реакторах 4-го поколения в радионуклиды с меньшими периодами полураспада или в стабильные элементы. Актуальность этой работы не вызывает сомнений, так как решение сформулированной выше задачи позволит перейти к новым эффективным методам обращения с ВАО, что, в свою очередь, позволит снизить объем радиоактивных отходов (РАО), подлежащих глубинному захоронению.

**Структура работы.** Представленная диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы по теме диссертации, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 140 наименований, и приложения. Работа изложена на 99 страницах машинописного текста, включая приложение, содержит 20 таблиц и 43 рисунка.

**Цель и задачи работы** заключаются в определении эффективной экстракционной системы для разделения Am(III) и Ln(III), а также разделения пары Am(III)/Cm(III) на основе «установления закономерности «строение экстрагента – строение комплекса с нитратами лантаноидов – экстракционные свойства» для серии диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот,

несущих ациклические и циклические заместители, в том числе, установление влияния циклизации заместителей при амидных атомах азота на экстракционные свойства по отношению к Am(III), Cm(III) и лантаноидам(III)».

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

- исследовать экстракционные свойства серии диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот, в том числе отдельных диастереомеров, по отношению к Am(III), Cm(III) и Ln(III) в азотнокислых растворах;
- синтезировать комплексные соединения диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот для ряда нитратов лантаноидов(III), получить их монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа (РСА), провести РСА и выявить структурные особенности (координационные числа, расстояния Ln-центры связывания) синтезированных комплексов Ln(III);
- изучить возможность селективного извлечения Am(III) из азотнокислых растворов, в том числе из имитирующих состав рафинатов PUREX-процесса, для выбранных экстрагентов на основе диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот.

**Содержание работы.** Во введении сформулированы актуальность, цели, научная новизна, теоретическая и практическая значимость диссертационной работы, а также основные положения, выносимые на защиту.

Литературный обзор посвящен применению экстракционных систем на основе азотсодержащих экстрагентов, включающих N-гетероциклы различного строения, для извлечения Am(III) из азотнокислых растворов (рафинатов экстракции 1-го цикла PUREX-процесса), разделения пары Am(III)/Cm(III) и очистки Am(III) от трехвалентных лантаноидов и других продуктов деления (ПД). Анализ литературных данных выявил перспективное направление в разработке новых экстракционных систем для выделения из азотнокислых растворов Am(III) и его отделения от Cm(III) и Ln(III): использование в качестве эффективных экстрагентов диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот. Для определения наиболее подходящей структуры



диамида была поставлена задача установления связи между строением реагента и образуемых им с Ln(III) комплексов с его экстракционными свойствами, такими как эффективность извлечения из растворов азотной кислоты и селективность, прежде всего по отношению к Ln(III) и Cm(III).

В экспериментальной части работы описаны: методология проведения работы, используемые методики анализа, включающие такие современные методы, как гамма-спектрометрия, альфа-спектрометрия, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ, методы проведения экстракционного эксперимента, получения монокристаллов комплексов Ln(III) с выбранными диамидами 1,10-фенантролин-2,9 дикарбоновых кислот. Использование перечисленного инструментария для проведения исследований позволило автору получить экспериментальные данные, достоверность которых подтверждена сходимостью результатов различных методов исследований и соответствием известным литературным данным.

В разделе «Обсуждение результатов» представлены основные результаты и проведена их интерпретация с позиции установления закономерности между структурой диамидов 1,10-фенантролин-2,9 дикарбоновых кислот с различными заместителями при амидных атомах азота, в том числе стереоизомеров метилпирролидиновых диамидов, и их экстракционными свойствами по отношению к Am(III) и Ln(III).

**Научная новизна.** Всего в работе изучены экстракционные свойства 17 новых, ранее не изученных, диамидов 1,10-фенантролин-2,9 дикарбоновых кислот. Установлено следующее влияние структурных изменений в строении диамидов:

- циклизация углеводородных линейных заместителей при амидных атомах азота приводит к эффективности и селективности экстракции Am(III);
- лучшие экстракционные свойства проявляет диамид с пирролидиновыми заместителями;

- введение заместителей в  $\alpha$ -положение пирролидинового цикла в наибольшей степени изменяет экстракционную способность реагента;
- электронодонорная метильная группа и объемный фенильный радикал увеличивают эффективность и селективность экстракции в случае диамидов без атомов хлора в фенантролиновом ядре;
- электроноакцепторная  $\text{CF}_3$ -группа приводит к резкому уменьшению экстракционной способности диамида;
- атомы хлора в 4,7-положениях фенантролинового фрагмента приводят к уменьшению экстракционной способности диамидов;
- дополнительные радикалы в пирролидиновом цикле приводят к появлению стереоизомеров: мезоформы, R,R- и S,S изомеров, экстракционные свойства которых различаются;
- индивидуальные изомеры характеризуются снижением экстракционных свойств и селективности к разделению пары Am(III)/Cm(III) по сравнению со смесью 55% мезоформы и 45% рацемата, которые традиционно получают при синтезе этих соединений;
- диамид с объемными фенилпирролидиновыми заместителями **PhPyrrPhen** показал отличные от других диамидов экстракционные свойства по отношению к ряду Ln(III) - резкий рост коэффициентов распределения при переходе от лантана к лютецию; сольватные числа с Am(III) и Eu(III) равные 2,0, отвечающие образованию комплексов состава 2:1, в отличие от комплексов состава 1:1 с сольватными числами, равными 1,0, для всех других диамидов при экстракции из 3 М  $\text{HNO}_3$ .

Перечисленные выше изменения в структуре экстрагентов на основе диамидов 1,10-фенантролин-2,9 дикарбоновых кислот позволили выявить наиболее перспективные диамиды **MePyrrPhen**, **PhPyrrPhen**, **PyrrPhenCl** и **PhPyrrPhenCl**, для которых коэффициенты разделения пар Am/La-Gd  $> 10$ , что позволяет их использовать для отделения Am от лантаноидов.



Вторая по объему и важности часть раздела «Обсуждение результатов» посвящена определению структуры комплексов Ln(III) с двумя диамидами с бутильными заместителями у амидных атомов азота и водородом или хлором в 4,7 положениях в фенантролиновом фрагменте структуры рентгеноструктурным анализом соответствующих монокристаллов.

**Научная новизна** этой части работы заключается в получении новых, ранее не известных данных по структуре всех выращенных методом изотермического упаривания растворов монокристаллов комплексов. Установлены следующие закономерности в изменении структуры комплексов при переходе от лантана к лютецию:

- для диамида **TBuPhen** при переходе от Dy к Ho наблюдается смена координационного числа с 10 до 9 за счет снижения радиуса иона Ln(III) в результате лантаноидного сжатия и изменения дентатности одной из нитратных групп с бидентатной на монодентатную;
- для диамида **TBuPhenCl** смена координационного числа с 10 на 9 происходит при переходе от Tm к Yb, при этом в комплексе с лютецием одна из нитрато-групп выходит во внешнюю координационную сферу, а внутреннюю сферу занимает монодентатная молекула воды;
- введение электроноакцепторных атомов хлора в 4,7-положения фенантролинового фрагмента как в случае диамида с тетрабутильными заместителями **TBuPhen**, так и в случае диамида с метилпирролидиновыми заместителями **MePyrPhen** приводит к удлинению связей M-Nphen. В свою очередь это приводит к уменьшению устойчивости комплексных соединений и снижению коэффициентов распределения *f*-элементов;
- с уменьшением ионного радиуса лантаноида происходит уменьшение длин связей M-Nphen и M-Oamide, что является следствием лантаноидного сжатия.

**Практическая значимость** диссертационной работы заключается в экспериментальном обосновании новой экстракционной системы на основе (2-фенилпирролидин-1-ил)(9-((2-фенилпирролидин-1-ил)карбонил)-1,10-фенант-

ролин-2-ил)метанона для выделения Am(III) из ВАО с фактором селективности  $SF(\text{Am(III)/Ln(III)} \geq 10$  в присутствии других компонентов ВАО.

**Достоверность и степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации,** базируются на согласованности всего массива полученных экспериментальных данных и фундаментальных положений теории строения органических соединений и их реакционной способности.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 5 статей в международных рецензируемых научных журналах, индексируемых в референтных международных базах Web of Science, Scopus, РИНЦ и рекомендованных ВАК при Минобрнауки России, и 7 тезисов докладов на Международных и Российских научных конференциях.

**Автореферат** диссертации Евсюниной М.В. на тему: «Экстракционные системы на основе диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот для извлечения и разделения трехвалентных *f*-элементов» полностью отражает содержание диссертации.

По диссертационной работе могут быть сделаны следующие **замечания**.

1. Неточности при определении коэффициента распределения и коэффициента разделения, стр.12: для коэффициента распределения необходимо добавлять фразу «при равновесии»; коэффициент разделения необходимо определять не как отношение коэффициентов распределения двух компонентов, а как отношение коэффициента распределения **лучше** экстрагируемого компонента к коэффициенту распределения **хуже** экстрагируемого компонента.
2. Уравнение метода сдвига равновесия, стр.45, традиционно выводится из ЗДМ, записанного в терминах концентраций. Не учёт коэффициентов активности компонентов при выводе уравнения, влечет отклонения в определении целочисленности сольватного числа, что и наблюдается на практике и в данной работе. Трактовка нецелочисленного сольватного числа, 1,2, 1,3, 1,8, как совместной экстракции двух разных соединений в этом случае



неправомерна, так как при изменении сольватного числа должен наблюдаться излом на линейных зависимостях  $\ln D_{Me} = f(\ln C_{экстр})$ .

3. Для характеристики растворимости изученных в работе реагентов в органических растворителях использован коэффициент липофильности, определяемый как логарифм коэффициента распределения вещества между октанолом и водой. Однако какие-либо стандартные условия определения этого коэффициента – исходная концентрация распределяемого компонента, соотношение объемов фаз при экстракции, температура, время контакта фаз и т.д. не установлены, что делает этот коэффициент малоинформативным для установления каких-либо корреляций между растворимостью и липофильным коэффициентом.

4. Использованная методика определения растворимости диамидов в растворителе F-3 методом добавления растворителя менее точна, чем методика, базирующаяся на получении насыщенного раствора, т.е. раствора компонента, находящегося в равновесии с твердой фазой этого компонента.

5. При обсуждении влияния азотной кислоты на коэффициенты распределения Am(III) и Eu(III), стр.57, автор ограничивается объяснением, связанным с протонизацией экстрагента и снижением его свободной концентрации. Однако, мольное соотношение концентраций экстрагента и азотной кислоты равно 0,015-0,02 М к 1-6 М, указывает на возможное полное протонирование реагента и возможное участие молекул кислоты в образовании комплекса с распределяемым металлом. Кроме того, не ясно, по каким атомам происходит присоединение протона и соответственно азотной кислоты к реагенту. Этот вопрос остается не освященным, но важным при обсуждении состава экстрагируемого комплекса.

6. При обсуждении зависимостей коэффициентов распределения Ln(III) от атомного номера лантаноида целесообразно привлекать представления о вторичной периодичности, обусловленной последовательным заполнением элетронных  $f$ -орбиталей, или так называемый «тетрадный эффект», в том числе объясняющий наличие на всех таких зависимостях «гадолиниевого угла».

7. В разделе 3.1.3 подробно описаны различия в экстракционных свойствах стереоизомеров  $\alpha$ -пирролидинзамещенных диамидов MePyrPhen и MePyrPhenCl при разделении Am(III) и Eu(III). Однако причины установленных различий не объяснены. Возможно, что эти различия обусловлены различиями в растворимости и, соответственно, в исходной концентрации реагентов, взятых для проведения экстракции, или это структурные факторы так влияют на разделение Am(III) и Eu(III)?

8. Полученные в работе монокристаллы Ln(III) с двумя диамидами с линейными бутильными заместителями кристаллизовали из безводных сред, либо из хлороформа, либо из ацетонитрила, либо из их смесей. Отмечено, что ряд комплексов получены в виде кристаллосольватов с ацетонитрилом в соотношении 1:2, а ряд – с соотношением 1:1. Однако для всех полученных комплексов рассматриваются структуры, не содержащие ацетонитрил в своем составе. Почему? Какие позиции занимает ацетонитрил в структуре комплекса?

8. Для комплекса [TBuPhenCl\*Lu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O]NO<sub>3</sub> установлен очень интересный факт лигандного замещения нитратной группы на молекулу воды во внутренней координационной сфере. Прежде всего, возникает вопрос – откуда взялась вода? Из недостаточно осушенного растворителя, или она изначально была в структуре кристаллогидрата нитрата лютеция, который растворяли в ацетонитриле? Если это так, то возникает вопрос о протекающих процессах замещения гидратной воды, находящейся во внутренней координационной сфере, молекулами растворителя или экстрагента при синтезе, или при выращивании монокристаллов (упаривание под вакуумом). Вода играет огромную роль в процессах как комплексообразования полифункциональных экстрагентов с трехвалентными лантаноидами, так и при их экстракции, поэтому в работе следовало бы уделить поведению воды большее внимание.

Сделанные замечания не снижают теоретическую и практическую значимость диссертационной работы. 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.

На основании вышеизложенного, считаю, что автор рассмотренной диссертационной работы **Евсюнина Мария Валерьевна** заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.13 – Радиохимия.

**Официальный оппонент:**

доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Института материалов современной энергетики и нанотехнологии – ИФХ, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Степанов Сергей Илларионович



Контактные данные:

Тел.: +7 (916) 349-76-92, e-mail: [chao\\_step@mail.ru](mailto:chao_step@mail.ru)

Специальность, по которой защищена докторская диссертация:

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Адрес места работы: 125047, г. Москва, Миусская пл., дом 9. ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», кафедра технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, рабочий тел.: 8 (495) 496-76-09, адрес официальной почты: [stepanov.s.i@muctr.ru](mailto:stepanov.s.i@muctr.ru)

Подпись заведующего кафедрой ТРЭиНМ

РХТУ им. Д.И. Менделеева,

С.И. Степанова удостоверяю:

ученый секретарь РХТУ им. Д.И. Менделеева



Н.К. Калинина