

ОТЗЫВ официального оппонента  
о диссертации 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

**Актуальность темы и цель исследования.** Ядерная энергетика на сегодняшний день является важным источником энергии с минимальным количеством выбросов углекислого газа. Однако, при получении энергии таким способом происходит образование большого количества радиоактивных отходов, которые требуют утилизации. Один из подходов к обращению с радиоактивными отходами – концепция «фракционирования и трансмутации», для осуществления которой необходимо отделить америций от лантаноидов и кюрия. Основная проблема практической реализации этой задачи, заключающаяся в схожести физико-химических свойств этих элементов, может быть решена с применением жидкостной экстракции. Создание новых подходов в жидкостной экстракции, получение и исследование новых экстрагентов крайне важны и необходимы для развития и совершенствования способов разделения элементов при переработке ОЯТ. В связи с этим **актуальность** рецензируемой диссертации Евсюниной М.В., посвященной исследованию перспективного класса соединений диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот для извлечения и разделения трехвалентных *f*-элементов, является бесспорной. Изучение экстракционных свойств различных диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот по отношению к америцию, кюрию и лантаноидам и установление закономерностей «строение экстрагента – строение комплекса с нитратами лантаноидов – экстракционные свойства» необходимы, в том числе, и для осуществления направленного синтеза экстрагентов с заданными экстракционными свойствами. Получение эффективного экстрагента, обладающего селективностью в парах Am/Cm и Am/Ln, может существенно упростить переработку ВАО.

Для решения поставленной задачи автор исследует экстракционные свойства серии комплексообразующих реагентов - диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот по отношению к Am(III), Cm(III) и лантаноидам(III). Выбор строения экстрагента заключался в варьировании природы циклических заместителей при амидных атомах азота, в том числе размера цикла, введением арильных фрагментов в структуру заместителя; электронодонорных, электроноакцепторных и объемных (фенильных)

заместителей в альфа-положение производных диамида с пирролидиновыми заместителями; введением атомов хлора в 4,7-положения фенантролинового фрагмента. Кроме того, исследованы экстракционные свойства индивидуальных диастереомеров диамидов с метилпирролидиновыми заместителями. При оценке распределения элементов в предложенных экстракционных системах учтено влияние концентрации азотной кислоты, природы растворителя, концентрации реагента.

Диссертационная работа изложена на 99 страницах, состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы, насчитывающего 140 публикаций.

В исчерпывающем литературном обзоре автор приводит сведения о высокоактивных отходах, методах обращения с ними, об особенностях экстракционных систем, пригодных для переработки ОЯТ в промышленных масштабах и для фракционирования высокоактивных отходов. Обобщены сведения по экстракционным системам и типам экстрагентов, используемым для выделения Am(III). Особое внимание уделено влиянию структурных изменений и стереоизомерии на экстракционные свойства лигандов.

В экспериментальной части перечислены исходные вещества, реагенты, использованное оборудование, техника экстракционного эксперимента и методы определения содержания элементов. Представлены методики синтеза комплексных соединений и монокристаллов, а также методы анализа, используемые для их характеристики.

В главе 3 приводятся результаты работы и их обсуждение. Первая часть этой главы посвящена экстракционным свойствам диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот с циклическими заместителями при амидных атомах азота, а также экстракционным свойствам стереоизомерных диамидов. Во второй части главы обсуждаются структурные особенности (координационные числа, расстояния Ln-центры связывания) комплексных соединений полного ряда нитратов лантаноидов (кроме Pm) с двумя диамидами 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты.

Следует отметить следующие наиболее значимые результаты, полученные М.В.Евсюниной.

Циклизация заместителей при амидных атомах азота приводит к увеличению эффективности и селективности экстракции, максимальные значения получены для диамида с пирролидиновыми заместителями. Введение электронодонорной метильной группы и объемного фенильного радикала в ближайшее к центрам связывания  $\alpha$ -положение пирролидинового цикла приводит к увеличению эффективности и селективности экстракции, экстракция заметно ухудшается при введении

электроноакцепторной  $\text{CF}_3$ -группы. Введение атомов хлора в 4,7-положения фенантролинового фрагмента приводят к уменьшению экстракционной способности диамидов и растворимости в F-3.

Показаны различия экстракционных свойств отдельных диастереомеров диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот: экстракционная способность индивидуального R,R-изомера по отношению к Am(III), Cm(III) и Eu(III) ниже по сравнению со смесью различных стереоизомеров.

Впервые изучены кристаллические структуры (установлены координационные числа, локальное окружение, длины связей металл-донорный атом лиганда) комплексных соединений полного ряда нитратов лантаноидов (кроме Pm) с двумя диамидами 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты.

Данные результаты, несомненно, отличаются **научной новизной**.

**Теоретическая значимость** работы, заключающаяся в установлении влияния природы заместителей в структуре диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот на их экстракционные свойства по отношению к трехвалентным f-элементам, а также изучение структурных особенностей комплексных соединений лантаноидов(III) с новыми реагентами, важна для установления закономерностей «строение экстрагента – экстракционные свойства» и для осуществления направленного синтеза экстрагентов.

М.В. Евсюниной предложена новая экстракционная система на основе диамида PhPerrPhen для выделения Am(III) из ВАО, обладающая фактором селективности  $SF(\text{Am}/\text{Ln}) \geq 10$  в присутствии других компонентов ВАО, что имеет важную **практическую значимость**.

Достоверность полученных экспериментальных результатов и сделанных выводов обеспечена использованием комплекса современных инструментальных методов анализа: гамма-спектрометрия, альфа-спектрометрия, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения с электрораспылением (ESI HRMS), а также рентгеноструктурный анализ. Основные материалы работы отражены в 12 публикациях, из которых 5 статей в международных рецензируемых научных журналах. Результаты работы представлены в виде устных и постерных докладов на международных и российских научных конференциях.

В целом, диссертация написана хорошим русским языком, тщательно проработана и производит очень благоприятное впечатление.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

В качестве замечаний можно отметить следующее.

1. В работе исследовано около двух десятков новых лигандов, однако отсутствуют данные, подтверждающие строение и чистоту лигандов, например, результаты ИК- или ЯМР-спектроскопии.
2. В экспериментальной части на стр. 44 упомянуты кинетические эксперименты, показавшие, что для установления экстракционного равновесия достаточно 15 мин. Однако, нет информации о том, для каких конкретно экстракционных систем исследована кинетика экстракции. К тому же, далее в разделе 3.1.2.4. отмечено уменьшение коэффициента распределения со временем, что может указывать на то, что экстракционное равновесие не было достигнуто.
3. Высокие значения коэффициента разделения (SF) не дают полной информации о разделении элементов; это необходимое, но недостаточное условие. Важно различие коэффициентов распределения, в идеале их произведение должно быть близко к единице. В связи с этим по результатам табл. 10 стоило бы выделить реагент, который удовлетворяет перечисленным выше условиям разделения. На стр. 56 сделан вывод о реагенте «с наибольшими экстракционными свойствами и наибольшей селективностью». Однако несмотря на значение коэффициента разделения SF (Am/Eu) = 30, реагент достаточно эффективно извлекает не только америций  $D(\text{Am}) = 99,0$ , но и европий  $D(\text{Eu}) = 3,3$  (степень извлечения более 75%), поэтому говорить о высокой селективности не совсем верно.
4. На стр. 82 и в выводе 3 сделано утверждение: «введение атомов хлора в 4,7-положения фенантролинового фрагмента ...увеличивает длины связей M-Nphen что, в свою очередь, приводит к уменьшению устойчивости комплексных соединений». Это не совсем корректно, так как в работе не приведены константы устойчивости комплексных соединений. Снижение экстракционной способности действительно может быть связано с уменьшением устойчивости комплексных соединений, но это необходимо подтверждать расчетами и определением самих констант.
5. Замечание технического характера: в выводах стоит давать полное название экстрагентов, тем более, что список сокращений есть только в диссертации, но его нет в автореферате.

Высказанные замечания имеют частный характер и не снижают достоинств работы, которая по актуальности, новизне и достоверности полученных результатов, обоснованности научных положений и выводов, а также практической ценности

удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание степени кандидата химических наук. 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». Диссертационная работа 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:**

кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии химического факультета ФГБОУ ВО «МГУ имени М.В. Ломоносова»

Смирнова Светлана Валерьевна

8.12.2022

**Контактные данные:**

тел.: 8-495-939-54-64, e-mail: sv\_v\_smirnova@mail.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 02.00.02 – Аналитическая химия.

Адрес места работы:

119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,  
Химический факультет

Тел.: 84959395464; e-mail: sv\_v\_smirnova@mail.ru

Подпись С.В. Смирновой, сотрудника химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», удостоверяю:

Дата:



«8» декабря 2022 года