

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Авакян Нанэ Арменовны «4,7-Функционализованные 1,10-фенантролин-2,9-диамиды: перспективные лиганды для связывания *f*-элементов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия

Ядерная энергетика может быть классифицирована как источник энергии, характеризующийся отсутствием выбросов углекислого газа в атмосферу. Выработка электроэнергии атомными электростанциями приводит к снижению выбросов CO<sub>2</sub> в 50 раз по сравнению с нефтяными электростанциями и почти в 70 раз по сравнению с угольными электростанциями. Сегодня атомная энергетика является вторым по величине источником низкоуглеродистой электроэнергии. Несмотря на все преимущества атомной энергетике, для ее дальнейшего устойчивого и безопасного развития необходимо решить две существенные проблемы – вывод из эксплуатации устаревших энергоблоков и обращение с отработавшим ядерным топливом. Концепция замкнутого ядерного топливного цикла позволяет решить вторую проблему. Так называемый ПУРЕКС-процесс позволяет осуществлять частичную переработку отработанного ядерного топлива, при этом извлекается основная масса присутствующего урана и плутония. Однако ПУРЕКС-рафинат, образующийся в результате осуществления этого процесса, содержит высокоактивные отходы, представляющие собой многокомпонентную смесь долгоживущих радионуклидов, в том числе минорных актинидов и лантанидов. Отделение америция от минорных лантанидов и кюрия является необходимым условием для реализации ядерного топливного цикла, поскольку в данном случае становится возможной его трансмутация в плутоний, который может быть повторно применён в качестве сырья для выработки атомной энергии в составе так называемого МОКС-топлива.

С другой стороны, лантаниды и актиниды обладают очень схожими химическими свойствами, что делает их разделение чрезвычайно сложной

задачей. В этом случае необходим подбор специфичных органических лигандов, направленных на избирательное связывание Am(III) либо пары Am(III)/Cm(III) в присутствии лантанидов и других компонентов высокоактивных отходов. Для решения этой задачи перспективным классом органических экстрагентов являются 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамиды. Этот класс лигандов привлекателен для применения в реальных технологических схемах благодаря высокой скорости экстракции и широкой возможности структурных модификаций для достижения селективности по отношению к америцию.

Диссертация Авакян Н.А. выполнена именно в этой активно развивающейся и конкурентной области научных исследований, поэтому **актуальность** выбранной темы не вызывает сомнений.

**Целью** диссертационной работы являлась разработка комплексного подхода к функционализации 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамидов в положения 4 и 7 гетероциклического остова, а также исследование координационных и экстракционных свойств новых синтезированных лигандов по отношению к *f*-элементам. Для достижения цели в число подлежащих решению **задач** автор включил следующие:

- 1) синтез модельных 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамидов, включая 4,7-дихлорзамещённые представители;
- 2) разработка методов введения атомов фтора в 4 и 7 положения фенантролинового остова диамидов;
- 3) изучение гидролитической стабильности полученных 4,7-дигалогензамещённых диамидов экспериментальными методами и методами квантово-химического моделирования;
- 4) синтез широкого круга производных диамидов симметричного и несимметричного строения с различными функциональными группами в 4 и 7 положениях за счёт нуклеофильного замещения атомов фтора, связанных с фенантролиновым остовом, на функциональные группы различного строения



и природы, изучение особенностей строения и реакционной способности таких соединений;

5) синтез серии комплексов новых лигандов с нитратами лантанидов и изучение их структуры в растворах и в твердом виде различными физико-химическими методами анализа, включая РСА;

6) сравнительное исследование экстракционных свойств 4,7-дизамещённых 1,10-фенантролин-2,9-диамидов по отношению к *f*-элементам.

**Задачи работы** согласованы как с **выносимыми на защиту положениями**, так и с выводами диссертации. Содержание автореферата адекватно содержанию диссертации. **Достоверность результатов работы** не вызывает сомнений, поскольку для установления структуры и подтверждения индивидуальности состава всех синтезированных соединений, в том числе лигандов и их комплексов с *f*-элементами, были применены все необходимые физико-химические методы анализа, экспериментальные результаты и обнаруженные закономерности в ряде случаев дополнительно подтверждены данными квантово-химического моделирования.

**Научная новизна** данной работы заключается в разработке препаративных методов функционализации 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамидов в 4 и 7 положения гетероциклического остова, что позволяет вводить в фенантролиновый фрагмент заместители практически любой природы и строения; получении большой серии комплексных соединений с неизвестными ранее лигандами, относящимся к классу 1,10-фенантролин-2,9-диамидов, и всестороннему исследованию особенностей их структуры, в том числе исследованию явления таутомерии; исследованию гидролитической устойчивости 4,7-дигалогензамещённых 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамидов совокупностью экспериментальных подходов и квантово-химического моделирования; получении новых данных об экстракционной способности не изученных ранее 4,7-функциональных производных 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамидов.

Диссертация написана в классическом стиле и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературы и приложения.

При анализе работы появилось некоторое количество вопросов и **замечаний**, которые не мешают высокой оценке работы:

1) учитывая высокую научную значимость полученных результатов, а также перспективные возможности практического применения предложенных лигандов, целесообразно было бы изучить условия и механизмы рециклинга эстрагенов;

2) важным критерием выбора лигандов для их применения в жидкостной экстракции является исследование их устойчивости к радиолизу, однако в диссертации такие исследования проведены не были;

3) в работе не проведены экстракционные эксперименты по разделению пары Am(III)/Cm(III), такие данные могли бы существенно расширить потенциальные области применения синтезированных лигандов;

4) в диссертации присутствует заметное число опечаток и стилистических неточностей.

Указанные замечания вызваны большим интересом к результатам проведённого исследования и не снижают высокой ценности диссертации, замечания носят рекомендательный характер.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.3. Органическая химия (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 требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Авакян Нанэ Арменовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Официальный оппонент:

доктор технических наук, член-корреспондент РАН, профессор,  
заместитель директора по научной работе федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,  
заведующий лабораторией теоретических основ химической технологии федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Вошкин Андрей Алексеевич

29 января 2024 г.

Контактные данные:

тел.: +7(495) 7756581, e-mail: voshkin@igic.ras.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена  
диссертация:

05.17.02 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Адрес места работы: 119991, Москва, Ленинский просп., д. 31,  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук  
(ИОНХ РАН)

Тел.: +7(495) 7756581;