

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Сафиулиной Алфии Минеровны

на тему «**Экстракция f-элементов олигодентатными**

фосфорорганическими соединениями»,

представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 2.6.8 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Диссертационная работа Сафиулиной А.М. посвящена разработке физико-химических основ экстракции f-элементов олигодентатными фосфорорганическими экстрагентами (фосфорилмочевинами, фосфорилкетонами и фосфорилированными кислотными подандами) для оптимизации существующих и разработки новых процессов гидрометаллургической переработки сырья и отходов, в том числе, для утилизации отработанного ядерного топлива.

Актуальность диссертационной работы определяется как выбором объектов исследования, так и необходимостью развития научных основ создания новых технологий переработки минерального сырья и техногенных отходов с использованием современного аппарата физической, органической и неорганической химии.

Общую цель диссертационной работы можно определить как разработку научно-методологических основ подбора реагентов, способных селективно распознавать и связывать близкие по свойствам f- и другие редкие элементы; получение и анализ качественных и количественных зависимостей «состав – структура – экстракционные свойства» в рядах потенциальных органических экстрагентов для последующего целенаправленного поиска новых типов реагентов и оптимизации условий селективного разделения ионов металлов.

Научная новизна. Если обобщить результаты работы, проделанной диссертантом, то следует, в первую очередь, подчеркнуть большой объем

проведенных исследований, среди которых наиболее значимыми и новыми представляются следующие:

- установление корреляций «состав – структура – свойство» экстрагируемых комплексов f-элементов с фосфорилсодержащими лигандами – N-диорганилфосфорилированными мочевидами, фосфорилкетонами и фосфорилированными кислотными подандами в азотнокислых средах;
- разработка методологических подходов для направленной модификации структур фосфорорганических экстрагентов различных классов с целью увеличения их реакционной способности в процессах комплексообразования с актиноидами и лантаноидами;
- определение ключевых факторов, влияющих на селективность олигодентатных фосфорорганических соединений по отношению к ионам актинидов и внутри ряда лантаноидов.

Одним из значимых результатов диссертационной работы можно считать качественное соответствие результатов квантово-химических расчетов закономерностям, наблюдаемым в экстракционных опытах, что позволяет использовать такие расчеты как вспомогательный инструмент при поиске новых экстракционных реагентов. Наличие такого инструмента заметно сокращает временные и материальные затраты, позволяя выбрать наиболее перспективные и эффективные вещества из числа возможных, не прибегая к сложным и затратным экспериментам.

Выявленные диссертантом закономерности в совокупности представляют собой основу для целенаправленного поиска и разработки новых высокоэффективных экстракционных реагентов, которые могут быть использованы при решении задач внутри- и межгруппового разделения актиноидов и лантаноидов.

Практическая значимость работы обусловлена возможностью использования полученных данных для разработки новых технологических схем извлечения и разделения f-элементов из минерального сырья и техногенных отходов. Автором выявлены условия эффективного экстракционного извлечения и разделения ценных целевых компонентов (актиноидов, циркония, скандия и редкоземельных элементов) из растворов вскрытия рудного эвдиалитового концентрата и фосфогипса при использовании олигодентат-

ных экстрагентов классов фосфорилмочевин, фосфорилкетонов и фосфорилированных кислотных подандов в качестве комплексообразующих агентов.

Результаты работы могут быть также использованы в образовательном процессе по направлениям подготовки «Химическая технология», «Химия» и «Фундаментальная и прикладная химия».

Анализ содержания работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, в которых анализируются и обсуждаются полученные результаты, заключения, списка сокращений и списка цитированной литературы. Диссертация изложена на 350 страницах печатного текста, содержит 108 рисунков, 69 таблиц. В списке литературы 307 ссылок на работы российских и зарубежных авторов; из них более 60% – ссылки на работы, вышедшие после 2000 года, что также свидетельствует об актуальности и востребованности тематики исследования.

Во введении обоснована актуальность и степень проработанности темы диссертационного исследования, сформулированы цель и задачи работы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, положения, выносимые на защиту. Приведены сведения об апробации работы, публикациях, структуре и объеме диссертации, а также личном вкладе автора.

Первая глава посвящена изучению структуры и экстракционных характеристик фосфорилмочевины и родственных олигодентатных фосфоразотистых лигандов. С использованием квантово-химических расчетов выявлены перспективные экстрагенты, определены их структуры и проверена способность экстрагировать 4f- и 5f-элементы. С целью поиска новых типов селективных экстрагентов для извлечения f-элементов (в первую очередь, радиоактивных), в присутствии родственных металлов синтезированы и изучены комплексообразующие и экстракционные свойства разнообразных мультидентатных фосфорорганических лигандов, содержащих в молекуле помимо P=O-групп дополнительные центры координации. В завершающей части первой главы приведены результаты изучения экстракции европия $^{154,155}\text{Eu(III)}$ из многокомпонентного модельного азотнокислого раствора 0,1 М раствором фосфорилмочевины с $R = n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ в хлороформе.

С практической точки зрения наиболее важным результатом, представленным в 1-й главе, является схема экстракционного группового фракционирования элементов, включающая этапы экстракции (I), промывки (II) и ре-экстракции (III) с выделением фракции солеобразующих элементов на стадии (I), продукта трехвалентных лантаноидов на стадии (II) и продукта, содержащего актиноиды, на стадии (III).

С точки зрения методологии исследования вторая глава аналогичная первой, но в ней рассматриваются другие объекты исследования – фосфорилкетоны. Изучена экстракционная и комплексообразующая способность соединений класса фосфорилкетонов при варьировании количества функциональных фосфорильных и карбонильных групп в структуре органического лиганда. Один из весьма интересных результатов, представленных в этой главе – очень высокие экстракционные характеристики 4,4-бис(дифенилфосфорил)бутан-2-она по отношению к U(VI) при невысокой эффективности и селективности к РЗЭ (La, Nd, Ho, Yb) и торию, что может быть использовано для селективного выделения урана(VI) с высокими факторами разделения. Отдельной задачей, рассмотренной во второй главе, является изучение влияния природы заместителей и структуры фосфорилкетонов, содержащих гибкие алкильные и конформационно жесткие фрагменты в линкере, на экстракционную и комплексообразующую способность по отношению к лантаноидам и актиноидам. На основании проведенных исследований сделан вывод, что для улучшения экстракционных характеристик следует вводить в структуру линкера гибкие алкильные радикалы и избегать введение в структуру молекулы фосфорилкетона конформационно жестких циклоалкандиильных и алкендиильных радикалов линкера.

Корректность выявленных закономерностей проверена в опытах по извлечению лантаноидов из азотнокислых растворов вскрытия эвдиалитового концентрата с использованием 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-она. Автором смоделирован четырехступенчатый противоточный экстракционный каскад, с помощью которого удается достичь практически полного извлечения в органическую фазу одного из макрокомпонентов раствора – циркония с одновременным переходом в органическую фазу скандия и части кальция, присутствующих в растворе. Несомненным преимуществом предложенного ре-

шения является возможность очистки раствора от циркония в рамках единого аппаратурно-технологического решения с последующей стадией группового выделения РЗЭ. Разработанная схема позволяет разделять компоненты сырья различного происхождения и получать концентраты, удобные для дальнейшей переработки. На основе комплексообразователя 5-(Дифенилфосфорил)гексан-3-она предложена также схема трёхступенчатого экстракционного каскада для извлечения РЗЭ из раствора вскрытия фосфогипса.

В *третьей главе* диссертации рассмотрены фосфорилсодержащие соединения класса фосфорилподандов, обладающие избирательностью по отношению к актинидам.

При поиске эффективных и селективных экстрагентов для извлечения и разделения лантанидов и актинидов автором была поставлена задача установления основных закономерностей дизайна фосфорилподандов кислотного типа для выявления оптимальной структуры комплексообразователя. Интересными и полезными с точки зрения подбора экстрагентов представляются выводы о том, что (а) наличие в линкере диэтиленгликолевой цепочки позволяет улучшить экстракционные характеристики кислотных фосфорилсодержащих подандов, (б) на степень агрегации и ее зависимость от концентрации раствора существенное влияние оказывает различное суммарное количество атомов углерода в заместителях при атоме фосфора и в арильных фрагментах. Результаты изучения бинарной экстракция f-элементов кислотными фосфорилподандами и четвертичными аммониевыми основаниями из растворов вскрытия эвдиалита могут быть непосредственно использованы при разработке новой промышленной технологии кондиционирования отходов в процессе производства редких и редкоземельных металлов из природного и техногенного сырья.

Завершая анализ содержания диссертационной работы, особо хотелось бы обратить внимание на наличие в конце каждой главы выводов, что очень помогает структурированию и восприятию обширной и разноплановой информации.

Диссертация написана четко, логично, хорошо оформлена, иллюстративный материал вполне информативен.

По тексту работы возникают некоторые **вопросы и замечания**:

1. из текста диссертации не очень понятно, чем обусловлен выбор в качестве основных разбавителей хлороформа и 1,2-дихлорэтана;
2. для оценки энергии Гиббса реакций (видимо, имеются ввиду стандартные величины) автор привлекает квантово-химические методы, что закономерно вызывает вопросы об учете неидеальности изучаемых систем и об оценке погрешностей рассчитываемых величин, приведенных в таблицах 15, 16, 17, 18, 27, 29, 64, 65;
3. образование комплексов может быть не единственным механизмом переноса ионов металлов в органическую фазу, возможна также растворимость солей в органическом растворителе; в связи с чем возникает вопрос о наличии или отсутствии такой информации в литературе, а также реальной необходимости ее учета при проектировании экстракционных каскадов;
4. изучаемые в работе олигодентатные фосфорорганические экстрагенты предполагается использовать для экстракции актиноидов, в связи с чем встает вопрос об их химической устойчивости в разных условиях; по-видимому, этому вопросу следовало уделить в диссертации бóльшее внимание;
5. по-видимому, графическое представление результатов экстракционных экспериментов (степень извлечения, коэффициенты распределения и пр.) было бы более выигрышным при указании доверительных интервалов соответствующих величин и построении сглаженных кривых.

Диссертанту не удалось избежать некоторых неточностей (опечаток) в тексте диссертации, однако, их количество невелико и никак не влияет на восприятие текста.

Сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку данной диссертационной работы, выполненной на высоком научном уровне с использованием комплекса современных экспериментальных и расчетно-теоретических методов. Использование представительного набора инструментальных методов, комплексный подход к проведению эксперимента и об-

работке результатов, сопоставление полученных данных с имеющимися в литературе, интерпретация экспериментальных наблюдений с использованием теоретических основ физической, органической и неорганической химии определяют **достоверность полученных результатов и обоснованность выводов**, сделанных на их основе.

Текст автореферата соответствует содержанию диссертации. Работа прошла прекрасную апробацию, ее результаты представлены на международных и всероссийских профильных конференциях. По теме диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК РФ, 37 статей в журналах, входящих в базы цитирования Web of Science и Scopus, авторские права защищены несколькими патентами РФ.

По своему содержанию диссертационная работа Сафиулиной А.М. соответствует паспорту специальности 2.6.8 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов в части направлений исследований «8 – Конверсия достижений технологии редких металлов и ядерной технологии, использование опыта эксплуатации типичных для данной отрасли промышленности процессов (сорбция, экстракция, плазменные, пламенные процессы и т.п.) для создания малоотходных, ресурсосберегающих технологических схем других отраслей промышленности».

Диссертация Сафиулиной А.М. представляет собой научно-квалификационную работу, которую можно рассматривать как крупное научное достижение в области разработки теории и практики внутри- и межгруппового разделения актиноидов и лантаноидов, представляющее интерес для создания новых экстракционных технологий переработки минерального сырья и техногенных отходов, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие страны.

По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям Положения о присуждении учёных степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени

доктора наук, а ее автор, **Сафиулина Алфия Минеровна**, заслуживает присуждения ей учёной степени доктора химических наук по специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Официальный оппонент –
профессор кафедры физической химии
химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова,
доктор химических наук, доцент

Успенская Ирина Александровна

10.09.2024

Контактные данные:

тел.: 7(495)9392280, e-mail: ira@td.chem.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация: 02.00.04 – Физическая химия

111991, г. Москва, Ленинские Горы, д.1, стр.3

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

Тел. (495)-9393571, e-mail: dekanat@chem.msu.ru

Подпись Ф.И.О. составителя удостоверяю

И.о. декана химического факультета

Профессор РАН



Карлов С.С.