

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации *Сафиуллиной Алфии Минеровны* на тему «*Экстракция  $f$ -элементов олигодентатными фосфорорганическими соединениями*», представленной на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 2.6.8 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

**Актуальность тематики диссертационного исследования.** В настоящее время современные технологии, использующие редкие элементы (РЭ), требуют пристального внимания к оптимизации существующих или усовершенствованию новых схем переработки минерального природного и техногенного сырья. Современные экстракционные и сорбционные технологии, основанные на использовании фосфорорганических соединений, обладая необходимой эффективностью и безопасностью в эксплуатации, тем не менее, не полностью решают проблему выделения РЭ при гидрометаллургической переработке минерального сырья, а также техногенных отходов. Поэтому поиск новых эффективных и селективных экстрагентов для концентрирования, разделения и выделения лантаноидов, актиноидов, а также других ценных компонентов, имеет большую научную ценность и практическую **актуальность**.

Олигодентатные фосфорорганические соединения представляют интерес для фракционирования  $f$ -элементов из растворов гидрометаллургической переработки минерального сырья и техногенных отходов, в том числе из отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Преимуществом соответствующих фосфорсодержащих экстрагентов является возможность изменять координирующие свойства фосфорильной группы путем варьирования заместителей у атома фосфора. Кроме того, конструирование соединений, различающихся количеством координирующих центров, создающих оптимальные лигандирующие ансамбли комплексообразования с целевыми актиноидами и лантаноидами, открывает большие возможности для направленной модификации их экстракционных свойств, по сравнению с углеродными аналогами. Тем не менее, для дальнейшего развития направления их применения в процессах переработки РАО необходимо глубокое и систематическое изучение механизмов и основных закономерностей выделения радионуклидов. Решению этих задач, необходимых в перспективе для поиска наиболее эффективных и безопасных методов извлечения радионуклидов, посвящена данная работа. Таким образом, **актуальность** представленной работы не вызывает сомнений.

### **Степень разработанности темы исследования.**

Проведение многолетних систематических исследований в области экстракции актиноидов и лантаноидов дало автору основание полагать, что наиболее эффективными и

избирательными экстрагентами являются фосфорорганические соединения (ФОС). Поиск высокоэффективных ФОС базировался на особенностях комплексообразования по отношению к целевым элементам.

Нейтральные ФОС (НФОС) – первый класс соединений, для которых систематически была изучена зависимость экстракционной способности от строения. Дополнительное введение координирующей группы ( $-P=O$ ,  $-C=O$ ) в структуру молекулы НФОС открыло автору новые возможности для комплексообразования и варьирования экстракционных свойств этих соединений.

Высокая экстракционная способность бидентатных фосфорорганических соединений отмечена в ряду карбамоилметилфосфиноксидов (КМФО) и их ближайших аналогов – карбамоилметилфосфинатов и -фосфонатов. В структуре молекул этих типов ФОС имеются два центра координации с ионами металлов, одним из которых является атом кислорода –  $P=O$ -группы, а другим – атом кислорода карбамоильной группы  $-C(O)NR_2$ .

КМФО по сравнению с диоксидами дифосфинов имеют несколько сниженную экстракционную способность по отношению к актиноидам, однако они оказались более перспективными в технологии фракционирования радиоактивных отходов из-за более простого синтеза соединений, а также лучшей совместимости с разбавителями.

**Цель работы** состояла в разработке физико-химических основ экстракции актиноидов и лантаноидов из технологических растворов переработки различных видов минерального сырья и техногенных отходов олигодентатными фосфорорганическими экстрагентами: фосфорилмочевинами, фосфорилкетонами и фосфорилированными кислотными подандами.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- определена оптимальная структура линкера, разделяющего координационные центры, с целью повышения реакционной способности исследуемых экстрагентов при комплексообразовании с  $f$ -элементами;
- исследовано влияние электронной природы заместителей у атома фосфора на экстракционные свойства по отношению к  $f$ -элементам;
- изучено влияние природы и числа донорных центров на экстракционную способность экстрагента по отношению к актиноидам и лантаноидам;
- выявлены структуры фосфорилмочевин, фосфорилкетонов и фосфорилированных кислотных подандов, обладающие наибольшей экстракционной способностью по отношению к актиноидам и лантаноидам в серии представленных классов;
- определены состав и структура экстрагируемых комплексов перечисленных выше лигандов с актиноидами и лантаноидами;

**Научная новизна** диссертации состоит в следующем:

1. Впервые систематически изучено влияние природы заместителей у атома фосфора и структуры линкера на экстракционную способность фосфорилмочевин, фосфорилкетонов и фосфорилированных кислотных подандов, обеспечивающих максимально высокую способность к комплексообразованию с  $f$ -элементами.
2. Впервые установлены структуры экстрагентов классов фосфорилмочевин, фосфорилкетонов и фосфорилированных кислотных подандов, проявляющих лучшие экстракционные свойства к  $f$ -элементам.
3. Впервые выделен ряд индивидуальных комплексов актиноидов и лантаноидов с фосфорилмочевинами, фосфорилкетонами и фосфорилированными кислотными подандами, для которых комплексом физико-химических методов изучены и описаны структурные особенности комплексообразования в экстрагированных соединениях.
4. На примере комплексов катиона уранила с 4-(дифенилфосфорил)-4-диметилбутан-2-оном и 4-(дифенилфосфорил)бут-3-ен-2-оном проведено верифицирование квантово-химического моделирования строения комплексов  $f$ -элементов с фосфорилсодержащими лигандами – N-диорганилфосфорилированными мочевидами, фосфорилкетонами и фосфорилированными кислотными подандами, достоверно воспроизводящие структурные параметры, определенные методом РСА.
5. Определены особенности экстракции  $f$ -элементов стехиометрическими бинарными смесями кислотных фосфорилподандов и ЧАС.

**Теоретическая и практическая значимость работы.**

*Теоретическая значимость:*

1. обоснованы модификации структур фосфорорганических экстрагентов различных классов для увеличения реакционной способности при комплексообразовании с актиноидами и лантаноидами, способствующих повышению эффективности и селективности выделения  $f$ -элементов из азотнокислых сред.
2. определены состав и структуры экстрагируемых комплексов  $f$ -элементов с фосфорилсодержащими лигандами – N-диорганилфосфорилированными мочевидами, фосфорилкетонами и фосфорилированными кислотными подандами в азотнокислых средах.

*Практическая значимость:*

1. выявлены условия эффективного экстракционного извлечения и разделения ценных целевых компонентов (актиноидов, циркония, скандия и редкоземельных элементов (РЗЭ)) из растворов вскрытия рудного эвдиалитового концентрата и фосфогипса при использовании олигодентатных экстрагентов классов фосфорилмочевин, фосфорилкетонов

и фосфорилированных кислотных подандов;

2. разработаны условия использования стехиометрической бинарной смеси кислотного фосфорилподанда и ЧАС для извлечения урана(VI), тория(IV), циркония(IV), гафния(IV), скандия(III) и титана(III) из растворов вскрытия рудного эвдиалитового концентрата с получением концентрата РЗЭ. Полученные результаты могут стать основой новой промышленной технологии кондиционирования отходов при производстве редких и редкоземельных металлов из природного и техногенного сырья.

### **Объем и структура работы.**

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы и 1 приложения. Диссертация изложена на 350 страницах печатного текста, содержит 108 рисунков, 69 таблиц. Список литературы включает 307 наименований.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, изложены научная новизна и практическая значимость работы, представлены методология и методы исследования.

В **первой** главе представлены экспериментальные данные по изучению применения фосфорилмочевины и родственных олигодентатных фосфоразотистых лигандов в процессах экстракции актинидов и лантанидов. С целью увеличения комплексообразующей способности по отношению к *f*-элементам автором диссертации предложена замена –CH<sub>2</sub>– линкера на амидный –NH– в фосфорорганических соединениях (ФОС), наиболее эффективных для выделения и фракционирования *f*-элементов, таких как дифенил(*N,N*-дибутилкарбамоилметил)фосфиноксид и его аналоги. В результате модификация образуется новый класс соединений – фосфорилмочевины. На основании моделирования молекулярных электростатических полей (МЭСП) автором диссертации сделано предположение, что *N*-(диорганилфосфорил)мочевины должны обладать большей способностью к комплексообразованию с 4*f*- и 5*f*-элементами по сравнению с КМФО.

Наряду с фосфорилмочевинами были исследованы в качестве экстрагентов для *f*-элементов фосфориламиды на основе аминопроизводных азотистых гетероциклов, в молекуле которых как и у фосфорилмочевин содержатся NH-линкеры между фосфорильной группой и атомом углерода. Данные соединения обладают уникальной способностью экстрагировать La(III) и Nd(III) из карбонатных сред с достаточно высокими коэффициентами распределения, причем в образующихся комплексах в координации с металлом принимают участие как два атома азота гетероцикла, так и кислород фосфорильной группы.

Для подтверждения эффективности экстракции *f*-элементов фосфорилмочевинами из многокомпонентных растворов автором диссертации была исследована возможность

извлечения  $^{154,155}\text{Eu(III)}$  0,1 М раствором фосфорилмочевины с  $\text{N}^{\text{r}}$ -*n*-октильным фрагментом у терминального атома азота в хлороформе в присутствии солей ряда *d*-металлов из 3 М  $\text{HNO}_3$ . Установлено, что извлечению  $^{154,155}\text{Eu}^{3+}$  в органическую фазу не мешают  $\text{Fe(III)}$  до 0.04 М;  $\text{Al}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cr(III)}$  до 0.1 М;  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$  до 1 М. В присутствии вышеуказанных элементов степень извлечения  $\text{Eu(III)}$  составляет 98%. Установлено, что при использовании данного экстрагента солеобразующие элементы извлекаются незначительно, в то время как  $\text{U(VI)}$ ,  $\text{Th(IV)}$ ,  $\text{La(III)}$ ,  $\text{Nd(III)}$  и  $\text{Eu(III)}$  в присутствии этих элементов экстрагируются практически полностью, тем самым подтверждая высокую эффективность фосфорилмочевины. При этом показано, что полная реэкстракция  $\text{U(VI)}$ ,  $\text{Th(IV)}$ ,  $\text{Am(III)}$  и  $\text{Eu(III)}$  достигается в одну стадию действием 10 % раствора гидрокарбоната аммония или 0.2 % раствора оксиэтилиденбисфосфоновой кислоты при отношении объемов фаз 1:1 за 3 мин. Кроме этого, реэкстракция  $\text{U(VI)}$ ,  $\text{Th(IV)}$  и  $\text{Eu(III)}$  может быть осуществлена растворами  $\text{HNO}_3$  до  $\leq 1$  М.

В главе 2 приведены экспериментальные данные по изучению экстракционных систем на основе фосфорилкетонов.

Автором диссертации показано, что исследованные ацетилсодержащие фосфиноксиды с линкером  $-\text{CMe}_2\text{CH}_2-$  между фосфорильной и карбонильной группами являются более эффективными и селективными экстрагентами при извлечении  $\text{U(VI)}$ ,  $\text{Th(IV)}$ , тяжелых ( $\text{Ho}$ ,  $\text{Yb}$ ) и легких ( $\text{La}$ ,  $\text{Nd}$ ) трехвалентных лантаноидов из азотнокислых растворов в хлороформ. При изучении механизма экстракции  $\text{U(VI)}$  предположили образование экстрагируемых комплексов состава  $\text{UO}_2(\text{L})(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{UO}_2(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2$ . В отношении лантаноидов предполагалось образование бис- и трис-лигандных комплексов. На основании проведенных исследований автором диссертации было показано, что вследствие хелатного взаимодействия лигандирующего ансамбля фосфорилкетона, основанного на координации как  $\text{PO-}$ , так и  $\text{CO-}$  групп к иону  $\text{Ln}^{3+}$ , соединения этого класса проявляют большую селективность по отношению к лантаноидам в сравнении с актиноидами.

Особый интерес представляют исследования по извлечению лантаноидов из растворов вскрытия эвдиалитового концентрата и фосфогипса. Автором диссертации установлено, что 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-он является эффективным экстрагентом РЗЭ. Он обладает высокой селективностью, что позволяет при экстракции РЗЭ очищать их от радиоактивных урана и тория. Этот реагент может быть успешно применен для экстракционной переработки фосфогипса и другого минерального и техногенного сырья.

В главе 3 приведены результаты исследований применения фосфорилсодержащих кислотных подандов в экстракционных процессах выделения актиноидов и лантаноидов.

Группа фосфорилсодержащих подандов кислотного типа относится к дифосфоновым кислотам, в которых два фосфоновых фрагмента  $-P(O)(OR)(OH)$  соединены полиэфирной цепочкой с *o*-фениленовыми заместителями в качестве концевых групп. Данные соединения обладают избирательностью по отношению к актинидам в отличие от фосфорилмочевин и фосфорилкетонов. Автором диссертации показано, что оптимальным линкером при создании экстрагентов класса фосфорилсодержащих подандов кислотного характера является диэтиленгликолевая  $-(OCH_2CH_2)_2O$  – цепочка. Проведено сравнение свойств ряда фосфорилподандов кислотного типа, различающихся строением концевых групп, при экстракции U(VI), Th(IV), La(III), Nd(III), Ho(III) и Yb(III) из азотнокислых растворов в ДХЭ. Установлено, что исследуемые соединения являются эффективными экстрагентами для разделения 4*f*- и 5*f*-элементов.

В **заключении** приведены выводы по результатам диссертационной работы. Основные выводы диссертации обоснованы и логично вытекают из содержания работы.

Важнейшим результатом теоретических и экспериментальных исследований является подтверждение возможности использования олигодентатных экстрагентов классов фосфорилмочевин, фосфорилкетонов и кислотных фосфорилированных подандов для эффективного извлечения ценных целевых компонентов (актиноидов, циркония, скандия и коллективного концентрата РЗЭ) из растворов ОЯТ, а также из растворов вскрытия рудного эвдиалитового концентрата и фосфогипса в рамках одной технологической стадии экстракционного процесса.

Полученные результаты могут быть рекомендованы для разработки новой промышленной технологии производства редких и редкоземельных металлов из минерального и техногенного сырья, в частности, при комплексной переработке сырья Ловозерского щелочного массива, а также при обращении с радиоактивными отходами и при переработке ОЯТ.

Представленные автором диссертационной работы научные результаты, положения и рекомендации получены впервые и отличаются несомненной **научной новизной**.

**Достоверность** и обоснованность научных положений, результатов и выводов обеспечена использованием современного сертифицированного аналитического оборудования, применением в работе различных методов исследования в независимых лабораториях, апробацией основных результатов работы на большом числе российских и международных конференций.

Вместе с тем, по автореферату диссертационной работе есть ряд **замечаний**:


1. автором часто используются общие формулировки «актиноиды и лантаноиды». При этом не указывается к какому состоянию окисления актиноидов относятся данные

формулировки (стр. 4, 5 и т.д.)

- на большинстве экспериментальных кривых отсутствуют погрешности для приведенных экспериментальных данных;
- присутствуют опечатки.

Сделанные замечания не снижают теоретическую и практическую ценность диссертации, которая представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу в актуальной области радиохимии. Научная новизна, актуальность и практическая значимость полученных результатов позволяют считать диссертацию полностью соответствующей критериям, предъявляемым к докторским диссертациям.

Диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.8 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов и требованиям, установленным Положением о присуждении ученых 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 ученой степени *доктора химических наук* по специальности 2.6.8 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Заместитель директора института по научной работе  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)  
доктор химических наук  20/04/2024 Кулюхин Сергей Алексеевич  
(подпись, дата)

Контактная информация:

Адрес: 119071, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

<https://www.phyche.ac.ru/>

e-mail: [kulyukhin@ipc.rssi.ru](mailto:kulyukhin@ipc.rssi.ru)

тел.: +7 (495) 333-85-01

Подпись Кулюхина Сергея Алексеевича заверяю.

Директор ИФХЭ РАН  
доктор химических наук



А.К. Буряк