

## ОТЗЫВ

На автореферат диссертации 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

Редкоземельные элементы являются одним из ключевых компонентов в развитии современной электроники и техники, а также находят широкое применение в медицине в составе контрастных средств для диагностики различных заболеваний физическими методами. Радиоактивные элементы, ряд из которых является топливом в атомной энергетике, выступают необходимым компонентом энергетики страны.

Совершенствование технологии извлечения редкоземельных элементов (РЗЭ) и радиоактивных элементов требует максимальной степени их извлечения из природного и техногенного сырья. Не менее важной задачей является концентрирование и разделение лантаноидов, актиноидов. Именно поэтому поиск новых эффективных и селективных экстрагентов для концентрирования, разделения и выделения лантаноидов, актиноидов, а также других ценных компонентов, является актуальным научным направлением и имеет большую практическую востребованность.

Используемые в настоящее время фосфорорганические лиганды для экстракции и сорбции актиноидов и лантаноидов и основанные на их использовании технологии являются не достаточно эффективными и безопасными. Кроме того, они не позволяют ни выделять РЗЭ полностью, ни разделять их с высокой чистотой при переработке минерального сырья и техногенных отходов.

В этом плане диссертация Сафиулиной Алфии Минеровны «*Экстракция f-элементов олигодентатными фосфорорганическими соединениями*» представляет собой актуальное систематическое исследование по поиску эффективных и селективных фосфорорганических олигодентатных лигандов для экстракции.

К несомненным достоинствам работы можно отнести поиск зависимостей эффективности и селективности используемых лигандов от их структуры. При этом выбор в качестве объектов для работы нескольких классов наиболее перспективных фосфорорганических лигандов, а именно фосфорилмочевин, дифенилфосфорилзамещенных нафтиридинов, фосфорилкетонов и фосфорсодержащих кислотных подандов логичен и обоснован. В ходе выполнения работы осуществлено широкое варьирование заместителей в различных положениях молекул, а также введение дополнительных координирующих функциональных групп с различной длиной линкера. При этом установлены ключевые структурные фрагменты для каждого из классов исследуемых лигандов. Так, для фосфорилмочевин оптимальным дополнительным координирующим фрагментом оказался моноалкиламидный. Оптимальными заместителями при атоме фосфора при этом являются фенильные группы. При этом фосфорилмочевины оказались наиболее селективны и эффективны в отношении актиноидов при экстракции из азотнокислых растворов.

Напротив, дифенилфосфорилзамещенные нафтиридины показали себя как эффективные лиганды для экстракции лантаноидов из карбонатных растворов, причем варьирование концентрации карбоната натрия позволяет разделять лантаноиды *цериевой* и *иттриевой* подгрупп.

При исследовании экстракционной способности следующего класса лигандов – фосфорилкетонов также значительное внимание уделено зависимостям экстракционной способности лигандов от их структуры. Так, для ряда фосфорилкетонов алкильные заместители при атоме фосфора повышали эффективность экстракции по сравнению с производными

ми, содержащими фенильные заместители у фосфора, но при этом была ниже селективность. Строение оксоалкильного фрагмента в фосфорилкетонах также оказывало существенное влияние на экстракционную способность лиганда – наиболее эффективным оказалось производное с этиленовым звеном между фосфорильной и кетонной группой.

Для класса фосфорсодержащих кислотных подандов, в которых два фрагмента моноалкиловых эфиров 2-гидроксифенилфосфоновой кислоты соединены олигоэтиленгликолевым мостиком, оптимальным оказался диэтиленгликолевый спейсер. При этом данный класс лигандов оказался селективен в отношении U(VI) и Th(IV).

Более того, на основе каждого из классов исследуемых лигандов были разработаны технологические схемы экстракции с использованием растворов вскрытия рудного эвдиалитового концентрата и фосфогипса, что показывает практическую направленность работы и подтверждает ее **практическую значимость**.

Кроме того, для каждого из классов лигандов была изучена не только экстракционная способность, но исследована стехиометрия комплексообразования, в том числе методом РСА выделенных комплексов, а также проведено квантово-химическое моделирование строения комплексов *f*-элементов с фосфорилсодержащими лигандами, достоверно воспроизводящее структурные параметры, определенные методом РСА.

В целом диссертационная работа выполнена на высоком теоретическом уровне. Результаты не вызывают сомнений и подтверждены с использованием комплекса методов, включая электронную спектроскопию, спектрометрические методы анализа с индуктивно-связанной плазмой, ИК спектроскопию, элементный анализ, рентгеноструктурный анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, лазерное светорассеяние, рентгенофазовый анализ, метод квантово-химического моделирования структур и состава экстрагируемых соединений, метод сдвига экстракционного равновесия для установления состава экстрагируемых комплексов, метод изменения объемов фаз для получения изотерм экстракции в многокомпонентных растворах, метод моделирования противоточного и полупротивоточного каскадов.

При прочтении автореферата возникли некоторые замечания и вопросы, ответы на которые, по всей видимости, имеются у диссертанта:

1. Исследовались ли процессы деструкции фосфорилмочевин в азотнокислых растворах? Насколько стабильна данная группа лигандов?
2. Проявлялся ли эффект аномального арильного упрочнения для фосфорилкетонов? (в автореферате данный вопрос не обсуждается)
3. Стр. 7 автореферата: соединение **16** явно выделяется из ряда соединений **16-18** наличием метильного заместителя при атоме фосфора, тогда, как у соединений **17, 18** при фосфоре гексильные и циклогексильные заместители. Подобный набор заместителей может снизить растворимость лиганда **16** и его комплексов при экстракции и сравнение будет не вполне корректным.
4. Стр. 10 автореферата, первый абзац: Обозначение «Ac» вносит путаницу в понимание изложенного материала, поскольку применяется для обозначения элемента Актиний, а также для ацетильной группы в органической химии. Для обозначения группы Актиноидов общепринятым является обозначение «An»
5. Стр. 22-23 автореферата: на стр. 23, рис 37а, приведен коэффициент распределения для лиганда **60**  $D_{U(VI)} < 2$ , в то время, как на стр. 24, рис для этого же лиганда в схожих условиях  $D_{U(VI)} > 50$ . Чем это можно объяснить?
6. Несмотря на большую эффективность фосфорилкетонов с алкильным заместителями при атоме фосфора в серии соединений **44, 44а-е** дальнейшее варьирование структуры автор проводил почему-то только с использованием дифенильных производных (соединения **38, 39, 41, 53-58**).

Высказанные замечания не снижают хорошего впечатления от этой добротной работы, выполненной на высоком научном уровне. Сама диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.8 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов, а также 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 химических наук. Автор работы, Сафиулина Алфия Минеровна, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 2.6.8 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Заведующий лабораторией Фосфорсодержащих аналогов природных соединений  
член-корреспондент РАН,  
доктор химических наук,

Миронов Владимир Фёдорович

Миронов Владимир Фёдорович  
Должность: заведующий лабораторией  
Фосфорсодержащих аналогов природных соединений  
Телефон: +79274007203  
e-mail: [mironov@iopc.ru](mailto:mironov@iopc.ru)

Старший научный сотрудник лаборатории  
Фосфорсодержащих аналогов природных соединений  
Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН,  
кандидатом химических наук, доцент

Татаринов Дмитрий Анатольевич

Татаринов Дмитрий Анатольевич  
Должность: старший научный сотрудник  
Телефон: +79274007203  
e-mail: [datint@iopc.ru](mailto:datint@iopc.ru)

Наименование организации:

"Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»  
Адрес: 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, дом 8

Подпись Миронова В.Ф., Татаринова Д.А.  
Заверяю вед. доку.метод.вед. отд. ДИИ  
Гиздатушина А.Ш.  
" 20 " сентября 2024 г.

