

## Отзыв

на диссертацию Сафиулиной Алфии Минеровны: «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

Диссертация Сафиулиной А. М. посвящена решению актуальной проблемы - оптимизации существующих и усовершенствованию новых схем переработки минерального природного и техногенного сырья через поиск новых эффективных и селективных экстрагентов для концентрирования, разделения и выделения лантаноидов, актиноидов и других ценных компонентов.

Меня заинтересовала эта работа, поскольку она перекликается с областью моих прежних научных интересов в период обучения в докторантуре на кафедре технологии редких элементов РХТУ им. Д.И. Менделеева. После ознакомления с диссертацией на сайте Университета решил написать отзыв.

Диссертация содержит введение, три главы, заключение и список литературы. Литературный обзор и Методическая часть работы отсутствуют.

Для достижения поставленной в работе цели – Разработка физико-химических основ экстракции актиноидов и лантаноидов из технологических растворов ... новыми экстрагентами соискателем был использован ряд новых экстрагентов, произведен скрининг их экстракционной способности применительно к выделению и разделению ряда *d*- и *f*-элементов с целью их возможного применения для разработки новых экстракционных технологий. Одновременно был сформулирован ряд теоретических задач.

При внимательном ознакомлении с работой обнаружен ряд существенных недостатков. В связи с тем, что рецензент является специалистом в области установления состава и строения комплексов металлов в экстракционных системах, хотелось бы остановиться в первую очередь на вопросах, которые являются ключевыми для оценки научной новизны и достоверности полученных автором результатов. Из-за ограниченности объема отзыва рассмотрим некоторые из них на примере Главы 1.

1. Метод РСА активно используется для исследования комплексов в кристаллах полученных из модельных растворов, а не экстрактов. **Однако, результаты, полученные при исследовании кристаллов, нельзя бездоказательно переносить на экстракты** так как исследование кристаллов не дает информации о сольватации и гидратации комплексов в экстрактах, которые играют зачастую определяющую роль в экстракционных процессах. Соединить результаты РСА с комплексообразованием в экстрактах можно было бы

используя ИК спектроскопию: необходимо записать ИК спектры кристаллов и экстрактов и совместно их обсудить. Но соискатель этого не делает, игнорируя тем самым очень важную роль процессов сольватации и гидратации комплексов в процессах экстракции. **Это большой недостаток работы.** Многие результаты РСА, такие как разупорядоченность атомов в кристаллах, ряд кристаллографических данных приведенных в объемных табл. 4, 9 и др. имеют нулевую значимость для исследования молекул в растворах и не требуются для достижения сформулированной цели работы. Их можно было бы вынести в Приложение.

2. Метод ИК спектроскопии используется только для исследования комплексов в твердых солях и кристаллах (С. 39-40), и не применяется для исследования реальных экстракционных систем. Обсуждение ИК спектров комплексов, которые в диссертации отсутствуют, производится на тривиальном уровне, а результаты бездоказательно переносятся на экстракты, что неверно.

Начиная с 70-х годов прошлого века, метод ИК спектроскопии используется на количественном уровне для строгого доказательства состава и строения именно экстрагируемых комплексов. **При прочтении текста становится понятным, что диссертант с этим не знаком и владеет методом на низком уровне.**

3. Для определения состава комплексов используется метод сдвига равновесия, однако следующие из него выводы неоднозначны. Так, на рис. 20 (С. 62) показаны три зависимости без указания углов наклона. В тексте же сказано, что первый близок к 2, второй к 1.5 и третий к 1, хотя из рис. видно, что углы наклона второго и третьего близки. **Сразу же возникают сомнения в правильности выводов. Не случайно везде в тексте автор пишет: состав определен предположительно, нигде нет слова «доказано».** То же самое повторяется и в других местах диссертации.

4. На рис. 21 (С. 66) показана структура нитрата тория с лигандом 29 с бидентатной координацией лиганда (рис. 21а) и с шестичленным хелатным металлоциклом (рис. 21б). Из структур якобы следует, что в первом случае наблюдается существенно больший выигрыш энергии чем во втором. Отсюда делается вывод: «Таким образом, мы можем однозначно установить, что именно наличие амидной группы в молекуле экстрагента приводит к значительному улучшению его экстракционных характеристик благодаря энергетически выгодной координации иона металла с атомом кислорода карбоксиамидной группировки.» **Использование таких доказательств и в такой форме изложения вызывает недоверие к профессионализму соискателя.**

5. При обсуждении состава и строения комплексов автор всегда использует слово «предполагается», и никогда «доказано». Пример (С. 70): «Согласно исследованиям комплексообразования с родственными бидентатными фосфинооксидами... можно

допустить, что лантаниды экстрагируются в виде катионных и нейтральных комплексов...» И далее: «Поскольку с увеличением концентрации азотной кислоты количество нейтральных комплексов возрастает, **(не доказано!)** соответственно увеличиваются и коэффициенты распределения...» Таким образом, все особенности экстракции объясняются на основе допущений и предположений. В чем тогда научная новизна работы?

6. В работе широко используется квантово-химическое моделирование строения металлоорганических комплексов, что можно только приветствовать. Однако все расчеты выполнены для комплексов в вакууме без учета влияния конденсированной фазы и влияния сольватации. Кроме того в расчет закладывается предполагаемый состав комплексов, а не реальный в экстрактах. Это сильно обесценивает полезность расчетов. Например (С. 72), для выявления причин значительного роста экстракционной способности реагентов 30-33 по отношению к урану, в предположении образования  $UO_2(L)_2$  произведены расчеты его расстояний и углов, которые даны в объемной табл. 18. Но как эти данные объясняют особенности экстракции, ради чего расчеты и были сделаны, ничего не говорится. Тогда в чем состоит смысл сделанного? В работе приводятся несколько таких расчетов.

7. На С. 82-89 обсуждаются экстракция металлов из карбонатных сред, однако обоснование необходимости их исследования отсутствует. Из фразы «Учитывая, что карбонатные растворы не являются типичными средами для экстракции актиноидов и лантаноидов с использованием нейтральных фосфорорганических соединений .... можно сделать вывод об уникальной природе этих гибридных лигандов» (С. 82). Не ясно, из чего следует уникальность природы этих гибридных лигандов?

В этой части работы литературные данные и данные соискателя изложены вперемешку и выглядит так, что диссертационная работа выполнялась соискателем и авторами совместно.

Установление состава экстрагируемых комплексов не выдерживает никакой критики. Так, С. 85 сообщается: «При экстракции из карбонатных сред в органическую фазу ... могут переходить как комплексные катионы и анионы, содержащие лантанид, так и соединения, содержащие  $Na^+$ ...». Однако по анализу экстрактов не обнаружено даже следов натрия. То есть предположения не верны.

Дальше: «Таким образом, предполагаемый состав экстрагируемых комплексов лантанидов –  $[L_n L_k (CO_3)]^+ [L_n L_l (CO_3)_2]^-$ , и в области более высоких значений pH и более высоких концентраций карбоната натрия –  $[L_n L_m (OH)_2]^+ [L_n L_m (CO_3)_2]^-$ , где k, l, m, n

вероятно равно 1 или 2». Все приведенные формулы являются предположениями без каких-либо доказательств.

На базе этих предположений соискатель утверждает, что экстракция лантанидов из карбонатных сред происходит по схеме 5... Как можно этой схеме верить? В скобках диссертант замечает, что «координированные молекулы воды не приведены», но это, потому, что он их не знает. А ведь именно координированные молекулы воды существенно понижают экстрагируемость соединений. Между тем, исследованию гидратации экстрагируемых комплексов и его влиянию на экстракцию посвящен целый ряд кандидатских диссертаций, выполненных, в том числе в РХТУ.

Фразы: «Если комплекс обладает одинаковой (или схожей) способностью экстрагироваться в органическую фазу, то экстракция из карбонатных сред будет более эффективной, чем из нейтральных. Это связано с тем, что экстрагируемые карбонатные комплексы содержат в два раза больше атомов лантаноида на одну нейтральную частицу по сравнению с нитратными комплексами.» Бездоказательные рассуждения!

8. Фраза на с. 86: «В среде разбавленной азотной кислоты исследуемые лантаниды находятся преимущественно в форме  $[Ln(NO_3)_2]^+$  и  $[Ln(NO_3)]_2^+$ , и их экстракция может быть описана схемой 6...». Существование этих катионных комплексов не доказано, и нет ссылок на литературу. Предлагаемый механизм экстракции, умозрительн!

9. Текст написан плохим русским языком, в нем часто встречаются фразы, лишённые смысла. Так, на С. 46: «В кристалле комплекса N-H-группа одной независимой молекулы, тогда как последняя вовлечена во взаимодействие с нитрат-анионом (N(1')...O(21') 2,915(2) Å) первой.» (Бессмыслица). И из нее следует вывод: «В результате в кристалле соединения можно выделить H-связанные цепочки, построенные из чередующихся независимых молекул.»

На С. 57. «Введение в структуру фосфорилмочевины алкилимзадольного ..... фрагмента приводит при экстракции к выявлению кислотного характера взаимодействия лиганда 26 ураном(VI).» В чем проявляется этот кислотный характер взаимодействия не поясняется. Получается бессмыслица.

На С. 71-72. «В то время как лиганды 31 и 32, также содержащие тетрагидрофурильный фрагмент, который, однако, соединен с остовом фосфорилмочевины более коротким метиленовым радикалом, который не обладает дополнительными координирующими возможностями, что наглядно демонстрируют рисунки 24 и 25.» В чем смысл этой фразы?

С. 58. «Поведение урана (VI) при экстракции лигандом 26 значительно отличается от поведения тория и лантаноидов.» А в чем же это отличие состоит в тексте не сказано.

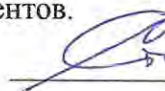
10. Отсутствие Литературного обзора как отдельной главы и анализа литературы затрудняет восприятие материала и понимание того, чем выполненные исследования отличаются или превосходят известные.

Много замечаний имеются и по главам 2 и 3, выводам и заключению, но их невозможно привести в этом отзыве из-за ограниченности объема.

Резюмируя, можно заключить, что поставленная в работе цель не достигнута. Плохо аргументированы научные положения, касающиеся состава и строения экстрагируемых комплексов (построены на предположениях) и вытекающих из них механизмов экстракции. Страдает четкость изложения материала. Представление работы на диссертационный совет по технологии предполагает наличие убедительного материала по новым технологическим решениям, но он отсутствует даже в зачаточном состоянии, не говоря уже об апробации в укрупненно-лабораторном масштабе.

Содержание диссертационной работы не соответствует заявленной теме, специальности и обозначенной области знаний. Диссертация Сафиулиной А.М. не является квалификационным научным трудом, содержащим комплекс теоретических положений, которые можно определить как существенное достижение для определенной области знаний и не решает крупную научную проблему, имеющую важное значение для развития страны. Несмотря на соответствие формальным признакам (количество публикаций), научный уровень диссертации недостаточен для присуждения Сафиулиной А.М. ученой степени доктора химических наук по специальности 2.6.8 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Стоянов Евгений Степанович



Доктор химических наук, профессор, 21.09.24

Ведущий научный сотрудник лаборатории Магнитной радиоспектроскопии

Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова

e-mail: [evgenii@nioch.nsc.ru](mailto:evgenii@nioch.nsc.ru)

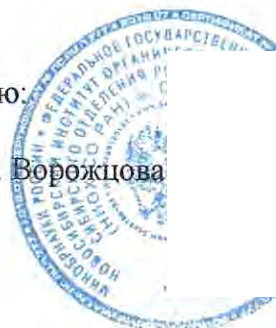
тел. +7-383-330-82-51

Почтовый адрес: 630090. г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д.9

Я, Стоянов Евгений Степанович, даю своё согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертационной работы Сафиулиной А.М., и их дальнейшую обработку.

Подпись д.х.н., проф. Стоянова Е.С. заверяю:

Ученый секретарь НИОХ СО РАН им. Н.Н. Ворожцова




Р. А. Бредихин

21.09.2024