

ОТЗЫВ

официального оппонента

**на диссертацию Конопкиной Екатерины Александровны
«Равновесные и кинетические свойства систем на основе N-гетероциклических дифосфонатов и диамидов при экстракционном разделении Am(III)/Ln(III)», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.13.**

Радиохимия

Рост спроса на электроэнергию и потребность в экологически безопасных, экономически выгодных энергоресурсах стимулируют расширение использования атомной энергетики. Однако её дальнейшее развитие невозможно без решения ключевых проблем, таких как безопасность атомных электростанций, переработка отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) и обращение с высокоактивными отходами (ВАО). Одним из наиболее сложных аспектов переработки ВАО является разделение актинидов (An(III)) и лантанидов (Ln(III)), что обусловлено их схожими физико-химическими свойствами.

Для повышения эффективности переработки ВАО особое значение имеют разработка новых экстракционных методов, поиск высокоселективных и радиационно-стойких экстрагентов, а также оптимизация кинетики экстракционных процессов. Эти факторы напрямую влияют на экономическую целесообразность и промышленную применимость технологий. В этом отношении актуальность поиска новых экстрагентов, сочетающих высокую селективность, эффективность и скорость экстракции, не вызывает сомнений.

Работа, представленная соискателем, посвящена изучению экстракционных систем на основе N-гетероциклических дифосфонатов и диамидов и представляет значительный научный и практический интерес, так как направлена на анализ равновесных и кинетических характеристик процессов экстракционного разделения Am(III) и Ln(III). Одной из задач исследования является определение экстракционной способности новых

соединений и установление корреляции между их строением, кинетикой и термодинамикой процесса экстракции, что крайне важно для направленного синтеза перспективных экстрагентов.

В работе исследованы две перспективные, с точки зрения автора, группы соединений, предлагаемых для разделения Am(III) и Ln(III): пиридин-дифосфонаты с различными заместителями при фосфонатных группах, а также диамиды дикарбоновых кислот с различающимися остовными фрагментами и амидными заместителями.

Пиридин-дифосфонаты представляются перспективными за счёт наличия пиридинового каркаса, который может обеспечить селективность, а также за счёт возможности модификации дифосфонатных заместителей (линейных, разветвленных, циклических), влияющих на эффективность разделения. Для этой группы соединений в работе исследованы равновесные параметры экстракции и особенности комплексообразования. Диамиды дикарбоновых кислот, в свою очередь, отличаются вариабельностью каркасной структуры (фенантролиновые и бипиридиновые фрагменты) и разнообразием амидных заместителей. Для них в работе проведено исследование кинетики экстракции, потребовавшее создания отдельной экспериментальной установки, которая обеспечивала бы постоянную и известную границу раздела фаз.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 118 страницах, состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы, насчитывающего 240 публикаций.

Во введении обоснована актуальность работы, показана необходимость решения проблемы разделения Am(III)/Ln(III) для безопасного обращения с ВАО. Цель и задачи сформулированы четко и логично связаны с актуальностью. Научная новизна подтверждена четырьмя ключевыми пунктами. Практическая значимость раскрыта через потенциальное применение результатов в технологиях переработки отходов

и создании сенсоров. Положения, выносимые на защиту, отражают основные выводы работы.

В первой главе обобщены имеющиеся литературные сведения об экстракционных системах на основе N,O-донорных гетероциклических азотсодержащих и фосфорсодержащих экстрагентов. В частности, показано влияние структуры на селективность и эффективность лигандов. Также приведены данные об используемых методах исследования и описания кинетики жидкостной экстракции при разделении *f*-элементов.

Во второй главе приведены методики экспериментов, используемые расчетные величины и применяемые уравнения; описаны материалы и оборудование.

Третья глава содержит результаты исследования и их детальное обсуждение.

В первых двух разделах (3.1 и 3.2) рассматриваются равновесные характеристики и механизм экстракции для пиридин-дифосфонатных экстрагентов, включая анализ их координационных свойств. Установлено, что заместители с вторичными атомами углерода повышают экстракционную способность по отношению к Am(III) и Eu(III), причем определяющим фактором является донорный эффект групп, тогда как стерические ограничения играют второстепенную роль. С помощью ЯМР-спектроскопии и EXAFS-анализа детально охарактеризованы координационные свойства пиридин-дифосфонатов: подтверждено участие в связывании катиона как пиридинового фрагмента, так и фосфонатных групп, с образованием в растворе комплексов со стехиометрией ML и ML₂.

На основании анализа полученных экспериментальных данных автор делает предположение, что применение пиридин-дифосфонатов может быть перспективно для группового выделения актинидов и лантанидов. Такой подход открывает возможности для разработки новых схем переработки ВАО с последующей селективной реэкстракцией целевых компонентов.

Разделы 3.3 и 3.4 посвящены исследованиям кинетических особенностей экстракционных систем на основе диамидов N-гетероциклических кислот. Внимание сфокусировано на применении микрофлюидной экстракции в качестве основного инструмента для выявления взаимосвязей между структурой экстрагентов и кинетическими параметрами процесса. Автором рассчитаны константы массопереноса и кажущиеся константы скорости для извлечения Am(III), Eu(III) и установлена связь между структурой и кинетическими свойствами. Экспериментально установлено, что скорость экстракции N-гетероциклическими диамидами дикарбоновых кислот с фенантролиновым каркасом превосходит скорость экстракции для соединения с бипиридиновым каркасом, по всей видимости, из-за подвижности бипиридинового фрагмента. Автором предложена возможная схема экстракции и установлена лимитирующая стадия процесса – предорганизация экстрагента с бипиридиновым каркасом в присутствии протона при извлечении Am(III) и Eu(III) в присутствии различных фоновых электролитов.

Научная новизна работы состоит в следующем:

Впервые установлены закономерности влияния структуры пиридин-дифосфонатов на их экстракционные характеристики по отношению к Am(III) и лантаноидам(III) в равновесных условиях.

Впервые охарактеризованы координационная сфера и стехиометрический состав комплексов Eu(III) и Lu(III) с пиридин-дифосфонатными лигандами в растворе;

Впервые количественно охарактеризованы кинетические параметры (константы массопереноса и кажущиеся константы скорости) для экстракционных систем с N,O-донорными диамидами, установлены корреляции между структурными особенностями экстрагентов и их кинетическими свойствами.

Впервые установлена лимитирующая стадия процесса экстракции Am(III) и Eu(III) в системе с N,O-донорным диамидным экстрагентом. В ходе

исследования впервые проведен сравнительный анализ влияния различных фоновых электролитов на кинетические параметры экстракционного процесса.

Научная ценность проведенного исследования заключается в существенном вкладе в развитие фундаментальных основ радиохимии. Установленные закономерности "структура-свойства" для N-гетероциклических дифосфонатов и диамидов позволяют целенаправленно проектировать экстрагенты с заданными характеристиками для селективного разделения f -элементов. Полученные данные о влиянии ионного радиуса на экстракцию лантанидов и выявленная лимитирующая стадия процесса с бипиридиновыми лигандами создают научную основу для оптимизации технологических схем, включая разработку методов селективной реэкстракции и подбор условий для центробежных экстракторов.

Достоверность и обоснованность полученных результатов обеспечивается комплексным подходом, сочетающим современные инструментальные методы анализа, такие как гамма-спектрометрия, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS), ЯМР-спектроскопия, EXAFS-анализ и рентгеноструктурный анализ. Высокая степень надежности результатов подтверждается хорошей сходимостью данных при параллельных измерениях, а также согласованностью экспериментальных результатов с расчетными данными.

Основные результаты диссертации опубликованы в 6 статьях в рецензируемых научных журналах, индексируемых международными базами данных Web of Science и Scopus, а также представлены в виде устных и стендовых докладов на российских и международных научных конференциях.

Такой всесторонний подход гарантирует надежность полученных научных положений, выводов и практических рекомендаций.

По диссертационной работе необходимо отметить следующее:

1. В тексте работы, в п.1 Положений, выносимых на защиту (с. 9), а также в п.2 Выводов (с. 83) автор постулирует, что «...экстракционная способность выбранного ряда пиридин-дифосфонатов по отношению к Am(III) и Eu(III) возрастает при переходе от соединений с линейными заместителями к соединениям с разветвленными заместителями». При этом анализ экспериментальных данных, представленных в подразделе 3.1.3.1 - Экстракция пары Am(III)/Eu(III) » показывает, что высказанные утверждения лишь частично являются верными. Экстракционная способность изучаемого ряда пиридин-дифосфонатов, выраженная в величинах коэффициентов распределения D америция и европия, возрастает в ряду производных в следующем порядке изменения функциональных групп: 2-этил-гексил (разветвлённый) < n -пентил (неразветвлённый) < *изо*-пропил (разветвлённый) < циклогексил (циклический неразветвлённый). При этом способность веществ данного ряда к разделению пары «америций-европий», действительно, незначительно возрастает от n -пентильного производного к *изо*-пропильному и 2-этилгексильному производным ($\text{SF}_{\text{Am/Eu}}$ 3,3 и ~5, соответственно). Максимальное разделение пары «америций-европий» ($\text{SF}_{\text{Am/Eu}}$ 10,3) обеспечивает циклогексильное производное, строение радикалов в дифосфонатных группах которого нельзя однозначно отнести к разветвлённому или неразветвлённому. Очевидно, что автору следовало бы выбрать более удачную формулировку для описания изменения экстракционной способности выбранных пиридин-дифосфонатов, например, «экстракционная и разделительная способность в ряду пиридин-дифосфонатов возрастает при переходе от алифатических к циклическим радикалам в дифосфонатной группе».

2. Обращает на себя внимание тот факт, что экстракционные данные подраздела 3.1.3.1 - Экстракция пары Am(III)/Eu(III) приводятся сразу для конкретных условий проведения эксперимента: экстракция из азотной кислоты с концентрацией 3 моль/л. Однако нигде в тексте подраздела не дано пояснение, почему автор выбрал именно такие условия эксперимента и в

отсутствие представления о влиянии кислотности водной фазы на экстракционную способность соединений, сложно утверждать, что выбранные автором условия являются оптимальными для проведения процесса выделения целевых компонентов.

3. В следующем подразделе (3.1.3.2 - Влияние концентрации азотной кислоты в водной фазе на экстракцию Am(III)/Eu(III)) показаны экстракционные данные, охватывающие интервал кислотности водной фазы от 0,5 до 4 моль/л HNO_3 , (Рис. 23). Зависимость коэффициентов распределения D америция и европия от кислотности водной фазы в случае соединения Py-PO-cHex , действительно, имеет максимум в области 3 моль/л HNO_3 , что делает более понятным выбор условий эксперимента в подразделе 3.1.3.1. Но в случае Py-PO-iPr в исследованном интервале концентраций азотной кислоты сложно говорить не только о выраженном максимуме экстракции, но даже о достижении плато. В связи с этим было бы интересно рассмотреть для *изо*-пропильного производного Py-PO-iPr и области больших концентраций азотной кислоты (например, вплоть до 8 моль/л), тем более, что далее по тексту автор сравнивает конкурентное извлечение америция и ряда лантанидов из 1, 3 и 5 моль/л HNO_3 . Обращает на себя внимание и тот факт, что значения коэффициентов распределения америция и европия для изучаемых пиридин-дифосфонатов достаточно низкие. Были ли попытки использовать какие-либо высаливатели, и повышало ли это эффективность экстракции?

4. В подразделе 3.1.3.3 - Сольватные числа в системе с Am(III)/Eu(III) автор приводит данные о предполагаемом составе сольватов, образующихся при экстракции пиридин-дифосфонатами америция и европия, указывая на то, что образуются комплексы состава ML и ML_2 . Следует отметить, что в данном случае корректней была бы формулировка не «комплексы», а «сольваты».

5. В подразделе 3.1.3.4 - Экстракция Ln(III) на рис. 26 автором приведена зависимость коэффициентов распределения катионов лантанидов

при экстракции наиболее эффективным производным, Py-PO-cHex , от концентрации HNO_3 . Автором справедливо отмечено, что выделение катионов начала ряда Ln(III) будет конкурировать с выделением Am(III) , и изучаемые экстрагенты скорее всего могут быть использованы для группового выделения Am(III) и легких Ln(III) . Автором приведены сравнительные данные для лантанидов и америция при кислотности водной фазы 3 моль/л, но в то же время данные по америцию отсутствуют для кислотности 1 и 5 моль/л. А между тем, простой расчёт с учётом данных по экстракции америция при различных кислотностях, приведённых в подразделе 3.1.3.2, показывает, что тенденция более эффективного по сравнению с лантанидами выделения америция, характерная для кислотности 1 и 3 моль/л, в 5 моль/л HNO_3 , меняется, и для La, Ce, Pr, Nd получены более высокие коэффициенты распределения, чем для америция. Было бы хорошим дополнением, если бы автор работы обратил внимание на данный факт и дал некоторые комментарии.

6. Следствие недостаточного анализа данных подраздела, описывающего экстракционные свойства пиридин-дифосфонатов — представляющаяся не вполне корректной формулировка вывода 3: *«Установлено, что пиридин-дифосфонаты не обеспечивают селективную экстракцию катионов Am(III)/Ln(III) . Таким образом, для всего класса N-гетероциклических дифосфонатов отсутствует селективность по отношению к этим компонентам ВАО»*. На с. 55 автор со ссылкой на соответствующий литературный источник, что «...практический интерес представляют экстрагенты, которые могут обеспечить $\text{SF} \geq 5$ для пары Am/Eu ». При этом для трёх из четырёх исследуемых пиридин-дифосфонатов был получен коэффициент разделения $\text{SF}_{\text{Am/Eu}}$ от 5 до 10. Следует отметить, что европий тоже является лантанидом, поэтому говорить в целом о недостаточной селективности и необеспечении селективной экстракции пиридин-дифосфонатов по отношению к лантанидам было бы некорректно. Далее, не вполне однозначно можно трактовать вторую часть вывода про

отсутствие селективности к ряду компонентов ВАО. В приведённой формулировке отсутствие селективности может быть оттраковано и как факт, что пиридин-дифосфонаты неселективно экстрагируют из раствора ВАО любые присутствующие там компоненты, что, конечно, не является верным.

7. В разделе 3.3 - Кинетика жидкостной экстракции для диамидов N-гетероциклических кислот автор переходит к другому классу экстрагентов, объясняя отсутствие данных по кинетике экстракции для пиридин-дифосфонатов тем фактом, что «...пиридин-дифосфонаты, как и другие представители дифосфонатов N-гетероциклов, показали низкую селективность в паре Am(III)/Ln(III), и их дальнейшее исследование не является целесообразным». Однако, если обратиться к экспериментальным данным по селективности в паре Am(III)/Ln(III) для бипиридинового экстрагента BiPy-PhEt, значения коэффициента разделения $SF_{Am/Eu}$ во всём интервале изученных кислотностей тоже лежат в интервале приблизительно от 5 до 10, как и для пиридин-дифосфонатов. Тогда не вполне понятно, почему в первом случае кинетика неинтересна, так как селективность недостаточна, а во втором, при такой же селективности, интересна.

8. В подразделе 3.3.2 - Установление кинетического механизма жидкостной экстракция для BiPy-PhEt приведены значения констант массопереноса и кажущихся констант скорости в системах с HNO_3 или $LiNO_3$. Приведённая на с. 77 зависимость описывается в тексте, как постепенное увеличение значений кажущихся констант скорости увеличиваются в ряду от HNO_3 2,5 моль/л до 5 моль/л. Однако в самом ряду значки $<$ и $>$, по всей видимости, перепутаны, и зависимость в ряду получается убывающей — об этом говорят данные рис. 37 и табл. 10.

9. Присутствует большое количество опечаток, а также несогласование времён и падежей, что несколько затрудняет восприятие текста диссертации.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.13. Радиохимия (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 Конопкина Екатерина Александровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.13. Радиохимия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук,
старший научный сотрудник,
Акционерное общество «Радиевый институт имени В.Г. Хлопина»

Караван Мария Дмитриевна

«29» августа 2025 г.