

ОТЗЫВ

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

Развитие атомной энергетики (АЭ) обусловлено ростом мирового потребления электроэнергии, а также востребованностью «чистых», экономически эффективных источников энергии. Однако, развитие АЭ сопряжено с необходимостью обеспечения безопасности АЭС, хранения и утилизации радиоактивных отходов. Совершенствование процесса переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) на основе технологии фракционирования и трансмутации требует эффективных и практичных способов разделения An(III)/Ln(III). Создание новых подходов в жидкостной экстракции, синтез и исследование новых экстрагентов и растворителей крайне важны и практически необходимы для совершенствования процессов переработки ОЯТ. Сходство химико-физических свойств An(III)/Ln(III) усложняет задачу разделения, особенно в промышленных условиях, требуя поиск новых экстрагентов, достаточно эффективных и селективных, обладающих радиационной устойчивостью, растворимостью в подходящих растворителях. С другой стороны, для технологического применения и оптимизации промышленных процессов критически важна кинетика экстракции, позволяющая повысить эффективность и снизить затраты процесса. В связи с этим **актуальность** рецензируемой диссертации Конопкиной Е.А., посвященной исследованию равновесных и кинетических свойств экстракционных систем на основе N-гетероциклических дифосфонатов и диамидов для разделения Am(III)/Ln(III), является бесспорной.

Исследование экстракционных свойств реагентов с установлением закономерностей структура – равновесные свойства и структура – кинетические свойства крайне важны для поиска и осуществления

направленного синтеза экстрагентов. Это важный и существенный аспект рецензируемой работы.

Для установления этих закономерностей автором подробно изучены две перспективные группы экстрагентов для разделения Am(III)/Ln(III) : пиридин-дифосфонаты с различными заместителями при фосфонатных группах с точки зрения равновесных параметров экстракции и особенностей комплексообразования и диамида дикарбоновых кислот с различными боковыми фрагментами и амидными заместителями – с точки зрения кинетики экстракции.

Выбор экстрагентов первой группы определялся сочетанием пиридинового каркаса (определяет селективность) и возможностью варьирования дифосфонатных (определяют эффективность) заместителей (линейных, разветвленных, циклических) для разделения Am(III)/Ln(III) . Для установления закономерностей внутри этого класса предложен оптимальный методологический подход, включающий набор экспериментальных методов (в том числе, ЯМР-титрование, EXAFS спектроскопия), позволяющих охарактеризовать стехиометрию, координационное окружение катиона в твердой фазе и в растворе, а также практическую применимость предложенных систем.

В качестве объектов исследования кинетики экстракции выбрана серия диамидов N-гетероциклических кислот с варьируемым (фенантролиновым и бипиридиновым) каркасом и заместителями при амидных атомах азота; в качестве метода исследования предложена микрофлюидная экстракция, разработана установка для ее осуществления, конструкция капельного генератора и системы регистрации микрофотографий капель, выбрана математическая модель для описания процесса, привлечены методы ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурный анализ для обоснования схемы экстракции.

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 темы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и значимость полученных результатов, сформулированы положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации работы, публикациях, структуре и объему диссертации. **В первой главе**, обобщены сведения об экстракционных системах на основе N-гетероциклических азотсодержащих и фосфорсодержащих экстрагентов, особое внимание уделено влиянию структурных изменений на селективность лигандов; систематизированы сведения о методах исследования и описания кинетики жидкостной экстракции при разделении f-элементов. **Во второй главе** перечислены исходные вещества, реагенты, оборудование, методики экстракционного эксперимента, определения стехиометрии комплекса, локального окружения, а также методы анализа, используемые для их характеристики.

В третьей главе приводятся результаты работы и их обсуждение. Первая часть главы (3.1) и вторая, выводы к ней, (3.2) посвящены изучению равновесных свойств и механизма экстракции пиридин-дифосфонатных экстрагентов, последние две части 3.3 и 3.4 содержат результаты изучения кинетики жидкостной экстракции диамидов N-гетероциклических кислот с применением микрофлюидной экстракции для установления закономерностей между структурой и кинетическими свойствами экстрагентов, оценки лимитирующей стадии экстракции Am(III) N-гетероциклическим диамидом с бипиридиновым каркасом.

Следует отметить следующие наиболее значимые результаты, полученные Е.А. Конопкиной.

Для новых экстрагентов выбранного ряда – пиридин-дифосфонатов – установлено, что введение заместителей с вторичными атомами углерода увеличивает эффективность экстракции Am(III) и Eu(III), донорный эффект

разветвленных заместителей определяет эффективность экстракции, стерический эффект оказывает меньшее влияние. В результате комплексного подхода к исследованию стехиометрии комплекса и координации катионов в растворе подтверждено участие пиридинового фрагмента и фосфонатных групп в связывании катиона и соотношение металл-лиганд для комплексов Eu(III) и пиридин-дифосфонатов – ML и ML₂. Пиридин-дифосфонатные экстрагенты можно рассматривать только для группового выделения Am(III) и легких лантаноидов, так как отсутствует селективность по отношению к Am(III)/Ln(III).

При изучении кинетики жидкостной экстракции впервые получены константы массопереноса и кажущиеся константы скорости для извлечения Am(III), Eu(III) и установлена связь между структурой и кинетическими свойствами: скорость экстракции N-гетероциклическими диамидами дикарбоновых кислот с фенантролиновым каркасом превосходит скорость экстракции для соединения с бипиридиновым каркасом, что объясняется подвижностью бипиридинового фрагмента. Протонирование экстрагента обеспечивает его предорганизацию. Важно, что полученные значения констант массопереноса и кажущихся констант скорости позволили предложить возможную схему экстракции и установить лимитирующую стадию процесса – предорганизацию экстрагента с бипиридиновым каркасом в присутствии протона – при извлечении Am(III) и Eu(III) в присутствии различных фоновых электролитов. Предложенная экспериментальная методика хорошо подходит для отслеживания кинетических эффектов разделения в будущих исследованиях.

Научная новизна работы состоит в следующем:

В работе *впервые* исследован новый класс тридентатных экстрагентов пиридин-дифосфонатов: впервые установлена взаимосвязь между структурой и равновесными экстракционными свойствами для выбранных пиридин-дифосфонатных экстрагентов по отношению к Am(III) и лантаноидам(III);

Впервые описано координационное окружение Eu(III) и Lu(III) в комплексах с пиридин-дифосфонатным лигандом в растворе и установлена стехиометрия этих комплексов;

Впервые получены константы массопереноса и кажущиеся константы скорости при извлечении Am(III) и Eu(III) N-,O-донорными экстрагентами на основе диамидов дикарбоновых кислот и установлена взаимосвязь между структурой и кинетическими экстракционными свойствами;

Впервые определена лимитирующая стадия при извлечении Am(III) и Eu(III) N,O-донорным экстрагентом на основе диамида дикарбоновой кислоты в присутствии различных фоновых электролитов.

Значимость полученных результатов и выводов работы определяется вкладом, вносимым в развитие фундаментальной науки, в частности в радиохимию и химическую кинетику. Теоретическая значимость работы, заключающаяся в установлении механизма, лимитирующей стадии, стехиометрии и связи между структурой, экстракционными и кинетическими свойствами важна для направленного синтеза экстрагентов, в том числе применимых в центробежных экстракторах. Установленная зависимость коэффициентов распределения Ln(III) от радиуса катиона может иметь практическое значение для разработки систем для разделения Ln(III) при селективной реэкстракции водорастворимыми лигандами.

Высокая степень **достоверности и обоснованности** результатов исследования, научных положений, выводов и рекомендаций обеспечена комплексным подходом к проведению исследований с использованием современных инструментальных методов анализа (гамма-спектрометрия, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS), ЯМР-спектрометрия, EXAFS-спектроскопия, а также рентгеноструктурный анализ), подтверждена высокой сходимостью параллельных результатов, анализом экспериментальных результатов и их сопоставлением с расчетными данными. Основные результаты работы, положения и выводы опубликованы в 6 статьях в рецензируемых научных журналах,

индексируемых международными базами данных (Web of Science и Scopus), а также в виде устных и стендовых докладов на международных и российских научных конференциях.

В целом, по объему проведенных исследований, логике представления материала, обоснованности положений, выносимых на защиту и подтверждающих их выводов, работа является завершенным трудом и соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Работа написана хорошим русским языком, тщательно проработана и производит очень благоприятное впечатление. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

В качестве замечаний можно отметить следующее:

- 1) К вопросам терминологии и обозначений: в диссертационной работе коэффициент разделения обозначен как «SF» (Separation factor), тогда как обозначение коэффициента разделения в жидкостной экстракции по рекомендации ИЮПАК – $\alpha_{A/B}$ (<https://goldbook.iupac.org/terms/view/S05615> и N. M. Rice , H. M. N. H. Irving, M. A. Leonard. Nomenclature for liquid-liquid distribution (solvent extraction. 1993. Pure & App. Chem. V. 65. No. 11. P. 2373-2396).
- 2) Не указаны объемы водной и органической фаз в экстракционных системах; как достигалось соотношение объемов 1:1 в кинетических экспериментах?
- 3) В уравнение для расчета констант массопереноса и скорости экстракции (21) входят значения равновесной концентрации ($c_{org,eq}$) и коэффициента распределения (D_{eq}); по данным рис. 28 и 37 при определении констант скорости экстракции время контакта фаз не превышало 160 сек; как оценивался момент достижения равновесия для определения равновесной концентрации в органической фазе и коэффициента распределения?
- 4) Что подразумевает автор под понятием «кинетический эффект» разделения, который, по мнению автора, не выражен для исследованных экстрагентов? Можно ли говорить о некой количественной мере его

проявления/критериях оценки? Представление работы выиграло бы, если бы присутствовало сопоставление кинетических результатов и коэффициентов распределения (меняющихся во времени), с целью выявления корреляции между ними. Есть ли корреляция между константами скорости и временем контакта фаз, необходимым для установления равновесия?

- 5) Стадия переноса протона на схеме рис. 38 отмечена как быстрая, но константу скорости экстракции протона не определяли. Что послужило основанием для этого утверждения?
- 6) Мелкие опечатки технического характера: в подписи к рис. 30б вместо $c_{(\text{HNO}_3)}$ должна быть $c_{(\text{LiNO}_3)}$; подпись к рис. 37 включает 3М HNO_3 , тогда как на рисунках переменный состав фонового электролита; на стр. 71 ссылки на уравнение 20 и 23, а должны быть, по-видимому, на уравнение 22; в состав пластифицированной мембраны, как отмечается, входит хлоринатсодержащий дикарболлид кобальта(III) в качестве ионообменника, а как готовили мембраны, в каком виде добавляли исследуемые экстрагенты не описано; проводили ли кондиционирование и т.п.; в автореферате отсутствует формула расчета кажущейся константы скорости экстракции, однако на ее значения автор ссылается, объясняя ряд полученных результатов.

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 наук по специальности 1.4.13. Радиохимия.

Официальный оппонент:

Кандидат химических наук,
Доцент кафедры аналитической химии
Химического факультета
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Московский государственный университет
имени М. В. Ломоносова»

Смирнова Светлана Валерьевна

25.08.2025