

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

Диссертационная работа Конопкиной Е.А. «Равновесные и кинетические свойства систем на основе N-гетероциклических дифосфонатов и диамидов при экстракционном разделении Am(III)/Ln(III)» посвящена исследованию термодинамических и кинетических характеристик ряда экстракционных систем, относящихся к важной радиохимической проблеме – разделению компонентов высокоактивных радиоактивных отходов (ВАО) и напрямую связанных с возможностью промышленной реализации их экстракционной переработки.

На основании изучения диссертации Конопкиной Е.А., а также данных, опубликованных ей в 6 статьях в рецензируемых научных журналах, индексируемых международными базами данных (Web of Science и Scopus), в которых излагаются основные научные результаты диссертации и сопоставления с имеющимися в мировой научной литературе данными, можно констатировать, что актуальность темы и самой работы не вызывает сомнений ввиду острой необходимости создания инновационных методов с возможностью промышленной реализации экстракционной переработки ВАО в рамках развиваемых программ зеленой энергетики.

Ценной особенностью работы является выбор метода - микрофлюидная экстракции для установления взаимосвязи "структура – кинетические свойства".

Анализ объекта и предмета исследований систем на основе N-гетероциклических дифосфонатов и диамидов при экстракционном разделении Am(III)/Ln(III) , а также глубоко продуманный характер поставленных задач и правильно организованная последовательность их решения позволяют сделать вывод о высокой значимости темы диссертации.

Диссертантом сформулированы и вынесены на защиту пять положений, связанных с анализом экстракционной способности ряда пиридин-дифосфонатов с линейными и разветвленными заместителями по отношению к Am(III) и Eu(III) ; оценкой стехиометрии комплексов пиридин-дифосфонатов с Eu(III) ; оценкой степени экстракционного разделения катионов Am(III)/Ln(III) как компонентов ВАО и ее кинетики каркаса; влиянии протонирования экстрагента на его стереометрию.

В работе Конопкиной Е.А. выполнены две больших серии экстракционных экстрагентов с замещенными пиридин-дифосфонатами и с диамидами дикарбоновых кислот, содержащими различные основные фрагменты и амидные заместители.

Сама диссертация Конопкиной Е.А. имеет традиционное построение, изложена на 118 страницах печатного текста и включает список сокращений и условных обозначений, введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы, список цитируемой литературы и приложение.

Список цитируемой литературы содержит 240 наименований, 2/3 из них относятся к новым источникам (изданы за последние 15 лет). Работа Конопкиной в целом хорошо и грамотно оформлена, содержит 11 таблиц и 38 рисунков.

Во введении автором подробно обоснована актуальность темы диссертации, четко сформулированы цель и задачи исследования, удобно и

понятно изложены основные положения, выносимые диссертантом на защиту.

Обзор литературы посвящен описанию основных принципов обращения с высокоактивными отходами (ВАО), анализу имеющихся данных о равновесных параметрах жидкостной экстракции в системах, используемых для разделения Am(III)/Ln(III), информации о методологических подходах к изучению кинетики жидкостной экстракции, и заканчивается заключением к обзору литературы, содержащему обоснование выбора метода микрофлюидная экстракция для установления связи структура – кинетические свойства и объектов исследования.

В экспериментальной части диссертант описал методики: синтез экстрагентов, определение равновесных параметров экстракции, проведение ЯМР-титрования, проведение EXAFS-спектроскопии, разработка потенциометрических сенсоров для систем с пиридин-дифосфонатными экстрагентами, определения кинетических экстракционных параметров и значений поверхностного натяжения в системах с экстрагентами.

В разделе «Обсуждение результатов» есть четыре подраздела, в которых описаны равновесные экстракционные свойства и механизм экстракции для пиридин-дифосфонатных экстрагентов, краткие выводы относительно экстракционных свойств пиридин-дифосфонатов, описана кинетика жидкостной экстракции для выбранных соединений на основе диаминов дикарбоновых кислот, выводы относительно кинетических свойств и кинетического механизма экстракции для диаминов дикарбоновых кислот.

В работе Конопкиной Е.А. впервые исследован новый класс тридентатных экстрагентов – пиридин-дифосфонаты методом ЯМР-титрования определена стехиометрия комплекса и центров связывания. Наглядно продемонстрировано, что комбинация селективности экстрагентов с пиридиновым каркасом и эффективности соединений с фосфонатными

группами делает пиридин-дифосфонаты весьма перспективным классом экстрагентов для разделения Am(III)/Ln(III) .

Для определения функциональных групп лиганда, участвующих в связывании катиона и характера образующихся комплексов Конопкиной Е.А. оценен характер изменения химических сдвигов атомов фосфора фосфонатных групп и протонов ароматической области при последовательном добавлении аликвот раствора нитрата лютеция к раствору экстрагента.

Отмечено, что уширение сигналов свидетельствует о быстром обмене между комплексами в растворе. Однако характеристики и обменная природа спектров подробно в работе не обсуждаются.

Автор считает доказанным, что данный лиганд образует как комплексы состава ML_2 , так и ML и кроме того ароматический фрагмент также участвует в связывании центрального атома в растворе.

Методом EXAFS-спектроскопии Конопкиной Е.А. проведено определение локального окружения Eu в комплексе $\text{Pu-PO-iPr-Eu(NO}_3)_3$ и показано, что координация катиона в растворе может быть описана с помощью расчетной модели $\text{Pu-PO-iPr-Eu(NO}_3)_3$ предложенной автором ранее. Также были уточнены расстояния до атомов.

Полученные результаты согласуются с результатами ЯМР-титрования, где и фосфонатные группы, и ароматический фрагмент участвует в связывании катиона.

В разделе 3.1.3 диссертант показала, что для всех выбранных ей в работе экстрагентов характерно более эффективное извлечение Am(III) , чем Eu(III) . Наибольший коэффициент распределения $D(\text{Am}) = 3$ был получен для соединения Pu-PO-cHex .

По результатам проведенных исследований автор делает вывод, что При сравнении Pu-PO-cHex и Pu-PO-iPr наиболее эффективным оказывается

экстрагент Ру-РО-сНех с большим числом атомов углерода, в то время как стерический эффект оказывает меньшее влияние.

В свою очередь, низкая экстракционная способность экстрагента Ру-РО-2EtНех объяснена влиянием стерических затруднений, связанных с разветвленной длинной углеродной цепью заместителя.

Для определения сольватных чисел в системах с исследуемыми дифосфонатными соединениями была проведена экстракция Am(III) и Eu(III) из раствора HNO₃ с концентрацией 3 моль л⁻¹ в зависимости от концентрации экстрагента в диапазоне 0,025-0,1 моль л⁻¹.

Автором установлено, что, в изученных системах, коэффициент распределения для Nd(III), как структурного аналога Am(III) выше, чем для Eu(III).

Степень обоснованности **научных выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации**, основаны на грамотном использовании современных инструментальных методов исследования: гамма-спектрометрии, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS), ЯМР-спектрометрии, EXAFS-спектроскопии, а также рентгеноструктурного анализа, а также изучение кинетических параметров экстракции на разработанной Конпкиной Е.А. микрофлюидной установке, включающей узел оптической микроскопии. Их **достоверность и новизна** не вызывают сомнений.

Интересной **практической опцией** явилось рассмотрение возможности использования соединений Ру-РО-R в качестве активного компонента в составе потенциометрических сенсоров, а также их сравнение с сенсорами на основе других N-,O-донорных экстрагентов, хотя в данной работе свойства потенциометрических сенсоров описаны и в сокращенном виде.

Таким образом, автором предложен комплексный подход к исследованию стехиометрии комплекса и координации катиона в растворе, что

является сложной и актуальной задачей, в том числе с точки зрения методологии.

Несмотря на высокий коэффициент разделения для пары Am/Eu для Pu-PO-сHex ($SF=10,3$), в качестве практического применения пиридин-дифосфонатных экстрагентов можно рассматривать только групповое выделение Am(III) и легких лантаноидов с последующей селективной обратной реэкстракцией водорастворимыми лигандами.

Особую высокую новизну носят исследования применения микрофлюидной экстракции для количественной характеристики экстракционных систем с диамидами N-гетероциклических кислот.

Диссертантом разработана экспериментальная установка, схема которой подробно описана им в экспериментальной части и отличающаяся от прототипов конструкцией силиконового капельного генератора, разработанного исследовательской группой, к которой относится Конопкина Е.А.

По тексту диссертации Конопкиной Е.А. есть ряд замечаний:

1. Автор однозначно относит уменьшение интенсивности сигнала ЯМР и уширение пика с протеканием реакции комплексообразования между катионом и экстрагентом. Однако в некоторых случаях в спектрах ЯМР такие изменения связаны с изменением вязкости среды или активности компонентов. Желательно было бы подробнее проанализировать возможные варианты объяснения.
2. При описании исследования методом EXAFS-спектроскопии автор указывает, что этот метод позволяет получить данные о структуре комплексных соединений в растворе, а не в твердой фазе (стр.52). На самом деле данный метод применим для обоих агрегатных состояний. Также в тексте диссертации написано, что g -фактор равен

- 0,03 (Табл. 2), а в автореферате указан R-фактор, равный 0,15. Возможно, одно из этих значений верное.
3. Во втором подразделе раздела 3 на рис. 19 отсутствуют обозначения шкал по оси ординат (набор спектров ЯМР).
 4. Утверждение, что «можно предположить, что эффективность извлечения обуславливается именно размером катиона, а не электростатическими взаимодействиями», приведенное на стр. 58, требует более детального обоснования.
 5. В тексте встречаются опечатки (см. стр. 14 «обеспечиваю устойчивость экстрагентов к радиолизу», стр. 56 «соединениями в была»), впрочем немногочисленные.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования.

Диссертация Конопкиной Екатерины Александровны «Равновесные и кинетические свойства систем на основе N-гетероциклических дифосфонатов и диамидов при экстракционном разделении Am(III)/Ln(III)» 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 именно следующим ее направлениям по области исследований: Научные основы радиохимической технологии и проблемы обращения с радиоактивными отходами. Радиохимические аспекты ядерной трансмутации, 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, 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:

Доктор химических наук,

Главный научный сотрудник с возложением обязанностей заведующего лабораторией химии технеция,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,

ГЕРМАН Константин Эдуардович

✓

«27» августа 2025 г.