ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Нестерова Сергея Владимировича

«Физико-химические аспекты радиационной стойкости стронций-селективных макроциклических экстрагентов»,

представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.13 Радиохимия.

Актуальность темы исследования.

Диссертационная работа С.В. Нестерова выполнена в области радиохимии и направлена на решение важной проблемы повышения радиационной стойкости экстрагентов на основе краун-эфиров, используемых в технологиях переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ) и радиоактивных отходов (РАО). Селективное извлечение долгоживущих радионуклидов, в первую очередь ^{90}Sr, для решения задачи замыкании ядерного топливного цикла необходимо для минимизации объемов захоронения РАО и снижения радиационной нагрузки на окружающую среду. Однако практическое применение макроциклических экстрагентов, таких как дициклогексано-18-краун-6 (ДЦГ18К6) и его производные, сдерживается недостаточной изученностью их поведения в полях ионизирующего излучения. Решению этой проблемы посвящена рассматриваемая работа.

Существующие в литературе данные по действию ионизирующих излучений на краун-эфиры носят фрагментарный и противоречивый характер, они главным образом сосредоточены на изучении влияния на экстракционную эффективность, оставляя полностью открытыми вопросы состава продуктов радиолиза или механизма действия излучения. Кроме того, в большом числе работ не учитывается многокомпонентный состав реальных экстракционных систем. В ходе экстракции макроцикл может находиться в различных формах – «свободный» лиганд, комплекс с катионом металла или протонированная форма. Каждая из этих форм обладает собственной чувствительностью к ионизирующим излучениям и своим механизмом распада свободнорадикальных промежуточных соединений, который в значительной степени определяет потерю функциональных свойств экстрагента. В связи с этим, установление фундаментальных закономерностей радиационно-химических превращений многокомпонентных систем на основе краун-эфиров и разработка методологических подходов к прогнозированию их радиационной стойкости является актуальной задачей, имеющей важное научное и практическое значение.

Научная новизна и значимость работы.

Диссертация С.В. Нестерова представляет собой завершенное фундаментальное исследование, в котором впервые на систематической основе

изучены механизмы радиационно-химических превращений стронций-селективных экстрагентов на основе 18-краун-6 и дициклогексано-18-краун-6. Научная новизна работы определяется:

1. **Развитием новой методологии.** Автором впервые предложен комплексный подход к оценке радиационной стойкости макроциклических систем, учитывающий не только химическую структуру реагента, но и эффекты вторичного воздействия излучения за счет переноса энергии от растворителя, конформационные изменения макроцикла, а также специфику химии экстракции (механизм переноса катиона).

2. **Идентификация продуктов радиолиза и определение механизмов образования свободных радикалов.** Методом ЭПР-спектроскопии впервые определена структура основных свободнорадикальных промежуточных продуктов радиолиза краун-эфиров и их комплексов с солями щелочноземельных металлов. Ключевым достижением является строгое доказательство существования двух различных каналов образования свободных радикалов: (1) депротонирование "холодных" катион-радикалов, приводящее к макроциклическим радикалам, и (2) распад "горячих" катион-радикалов, приводящий к разрыву полиэфирного кольца (радикалы –$\dot{C}$H–C(H)=O). Это позволило количественно разделить процессы радиолиза с сохранением макроцикла и с его деструкцией.

3. **Обнаружение неаддитивных эффектов.** Найдено накопление макроциклических свободных радикалов в замороженных водных и октанольных растворах краун-эфиров, что является прямым доказательством вклада косвенного действия излучения. Впервые показано, что в системе ДтБЦГ18К6/1-октанол дополнительное образование радикалов обусловлено вторичными реакциями «серединных» алкильных радикалов растворителя с молекулой краун-эфира.

4. **Впервые исследован механизм радиолиза краун-эфиров в экстракционных системах.** Впервые систематически изучены особенности радиолиза комплексов, моделирующих состав органической фазы экстракционной системы. Найдены принципиальные различия в механизмах радиолиза для нитратных, фторсодержащих (BF_4^-, PF_6^-) и бис(трифторметилсульфонил)имидных (NTf_2^-) комплексов. Это позволило сформулировать три основных сценария радиационно-химических превращений макроциклических экстрагентов.

Кроме того, в работе была создана стройная система знаний о взаимосвязи между структурой краунэфиров и условиями облучения и механизмом взаимодействия их с ионизирующим излучением, что представляет собой существенный вклад в развитие радиационной химии и химии макроциклических соединений.

Оценка практической значимости и достоверности результатов.

Практическая значимость работы обуславливается возможностью применения разработанных автором методологических подходов, которые позволяют прогнозировать поведение существующих (Sr-Resin, процесс SREX) и разрабатываемых краунэфир-содержащих экстрагентов в условиях реального радиационного воздействия. Установленные закономерности открывают возможность целенаправленного создания новых радиационно-стойких краунэфиров и оптимизации состава экстракционных систем.

Достоверность полученных автором результатов подтверждается использованием широкого комплекса современных методов исследования, включающих ЭПР, ЯМР, ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, и ДСК/ТГА. Степень достоверности результатов подтверждается их воспроизводимостью, применением различных физико-химических аттестованных методик измерения, представлением и обсуждением результатов работы на различных международных и российских конференциях, публикациями в научных журнала, а также согласованностью результатов с опубликованными данными, представленными в независимых источниках по близкой тематике.

Структура и содержание диссертации.

Диссертация построена по классической схеме, состоит из введения, семи глав, заключения, выводов и приложения. Работа изложена на 349 страницах текста, содержит 95 рисунков, 11 схем и 26 таблиц. Структура работы логична и последовательна.

- Во **введении** обоснованы актуальность темы диссертации, цели и задачи работы, изложена научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, сформулированы методология и методы исследования, а также основные положения, выносимые на защиту.
- **Глава 1 (Обзор литературы)** сфокусирован на химии краун-эфиров и представляет собой глубокий и критический анализ научной литературы по теме исследования, охватывающий стереоизомерию краун-эфиров, методы синтеза комплексов и современное состояние радиационной химии краун-содержащих систем. Выявлены основные пробелы в знаниях, которые и определили выбор целей данной работы.
- **Глава 2 (Методика эксперимента)** описывает методы синтеза и очистки соединений, условия проведения облучения и дозиметрию, а также методики ЭПР-спектроскопических исследований. Особого внимания заслуживает разработанная автором методика селективного «отжига» радикалов для количественной оценки вклада реакций с разрывом макроцикла и без него.
- **Глава 3 (Механизм низкотемпературного радиолиза краун-эфиров)** представляет исследование радиолиза краун-эфиров (18-краун-6, его дициклогексил- и ди-т-бутил-бис-циклогексил-производных) без растворителя,

что закладывает базу для идентификации радикалов и понимания механизмов трансформации полиэфирного кольца.

- **Глава 4** переходит к изучению водных и октанольных растворов двух краун-эфиров (дициклогексил- и ди-т-бутил-бис-циклогексил-производных 18-краун-6) под действием ионизирующего излучения. на примере. Эта глава демонстрирует сложность процессов в бинарных системах за счет эффектов косвенного действия излучения и выявляет роль радикалов растворителя.
- **Главы 5-7** являются центральными и наиболее ценными с точки зрения новизны. В них детально и систематически разобраны механизмы радиолиза комплексов с галогенидами (Глава 5), с фторсодержащими анионами и анионами NTf_2^- (Главы 6 и 7). Эти разделы убедительно доказывают влияние аниона, катиона и конформации макроцикла краун-эфира на радиационную стойкость. Особо следует выделить детальный анализ пост-радиационных превращений и обнаружение нового канала разрыва макроцикла в комплексах ДЦГ18К6 с галогенидами.
- **Заключение и Выводы** содержат четкое и лаконичное резюме основных результатов работы, которые полностью соответствуют поставленным задачам.

К сожалению, работа не свободна от недостатков, в частности, сбита нумерация страниц в диссертации относительно оглавления, что затрудняет поиск отдельных разделов, а также изменена нумерация каналов распада радикалов в тексте диссертации и автореферате.

К работе можно сделать следующие замечания:

1. Несмотря на очевидную фундаментальность работы, хотелось бы видеть более прямой корреляционный анализ между полученными радиационно-химическими выходами радикалов и снижением коэффициентов распределения (D_Sr) для реальных экстракционных систем, чтобы еще сильнее подчеркнуть практическую направленность. В тексте упоминаются отдельные примеры (SREX, Sr-Resin), но систематическое сравнение могло бы быть более детальным.
2. В работе исследуются модельные системы, в которых облучение проводится при 77 К для стабилизации интермедиатов. Это мощный инструмент для изучения механизмов, но остается открытым вопрос о прямой экстраполяции полученных данных на процессы, протекающие при комнатной температуре и в присутствии кислорода. В диссертации есть обсуждение этого вопроса, но можно было бы уделить ему больше внимания.
3. В главе 7 при изучении комплексов с нитратами автором показано эффективное защитное действие NO_3^-. Однако не обсуждается роль частиц $NO_2\bullet$ в возможной химической модификации макроцикла, помимо отрыва водорода. Хотя в продуктах радиолиза нитро-производные не обнаружены,

стоило бы пояснить, почему этот канал не реализуется в данных экспериментальных условиях.

4. В таблице 16 приведены суммарные доли продуктов разрыва макроцикла ДЦГ18К6 (R_3+R_5, то есть с учётом дополнительного пост-радиационного канала образования циклогексанонильных радикалов). Для комплексов с $CaCl_2$ и $SrCl_2$ суммарная деструкция макроцикла выше, а не ниже, чем в свободном лиганде (34,1/38 и 28,9/29,8 против 26,8/34,4). Реальное снижение доли наблюдается количественно и для син-, и для анти-конформеров только для $BaCl_2$. Таким образом, заявленный «защитный эффект» относится исключительно к одному из двух каналов деструкции (раннему), тогда как итоговая, практически значимая деструкция макроцикла (важная именно потому, что «разрыв макроцикла ведёт к необратимому снижению экстракционной эффективности) для Ca и Sr комплексов оказывается равной или большей, чем для свободного лиганда.

5. Смешение эффектов аниона и симметрии макроцикла при сравнении 18К6·$SrCl_2$ и 18К6·SrI_2 для объяснения повышения деструкции иодидного комплекса по сравнению с хлоридным. Автор констатирует различие в симметрии этих двух соединений, однако, далее делает вывод исключительно об анионном эффекте.

Указанные замечания носят дискуссионный характер и не влияют на общую высокую оценку данной диссертационной работы, выполненной на высоком научном и экспериментальном уровне.

Заключение.

Диссертационная работа С.В. Нестерова является законченным научно-квалификационным исследованием, выполненным на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Она содержит совокупность новых научных результатов и положений, имеющих фундаментальное значение для радиохимии и радиационной химии макроциклических соединений. Разработанные автором методологические подходы и установленные закономерности вносят существенный вклад в решение актуальной проблемы создания радиационно-стойких экстрагентов для технологий замкнутого ядерного топливного цикла.

Диссертация по своему содержанию, научной новизне, объему и практической значимости полностью отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к докторским диссертациям. Содержание соответствует паспорту 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. Диссертационное исследование оформлено 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 **Нестеров Сергей Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.13 Радиохимия**.

Официальный оппонент:
Доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник кафедры радиохимии
Химического факультета
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова»

Борисова Наталия Евгеньевна

Дата: 01.09.2026г.

Адрес организации
119991, РФ г.Москва, Ленинские Горы, д.1, стр.3
МГУ имени М.В.Ломоносова, химический факультет
Тел.: 7(495)9393224,
E-mail: borisova.nataliya@gmail.com

Подпись сотрудника ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» Борисовой Н.Е. удостоверяю:

Личную подпись Борисовой Н.Е.
ЗАВЕРЯЮ:
Нач. отдела делопроизводства
химического факультета
Паланская Ю.В.