

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию на соискание ученой степени доктора химических наук
Нестерова Сергея Владимировича «Физико-химические аспекты
радиационной стойкости стронций-селективных макроциклических
экстрагентов» по специальности 1.4.13 Радиохимия

Извлечение радионуклидов ^{90}Sr и ^{137}Cs из отработанного ядерного топлива нацелено на **решение комплекса важных задач**, включая существенное сокращение удельной активности и тепловыделения перерабатываемых радиоактивных отходов, снижение объема и стоимости захоронения отходов, получения востребованных радиофармпрепаратов и реактивов для научных исследований. Ключевым способом извлечения катионов стронция служит жидкостная экстракция с использованием растворов макроциклических полиэфиров или краун-эфиров (КЭ). Экстракционные системы на основе дициклогексано-18-краун-6 (ДЦГ18К6) и ди-*трет*-бутилциклогексано-18-краун-6 (ДтБЦГ18К6) позволяют селективно извлекать Sr^{2+} из многокомпонентных азотнокислых водных растворов, в том числе, содержащих катионы щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. Естественно, одним из решающих показателей применимости КЭ для извлечения радионуклидов является их радиационная стойкость в различных органических и водных средах. Этот аспект, прежде всего, относящийся к механизму радиолитической деградации КЭ, до сих пор остается малоизученным и изобилующим противоречивыми выводами. Соответственно, тема представленной диссертационной работы, посвященной выяснению закономерностей радиоллиза многокомпонентных растворов КЭ, а также обоснованию методологических подходов к оценке их радиационной стойкости, является **актуальной как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения**.

В методологическую основу диссертационной работы положено выверенное сочетание методов и подходов, включая хорошо обоснованный выбор и очистку модельных соединений и растворов, оптимизированный синтез металлокомплексов с контролем результатов методами ЯМР, ИК,

рентгеноструктурного и термического анализов, разумный набор источников ионизирующих излучений, низкотемпературная стабилизация и дотошная ЭПР-идентификация образующихся парамагнитных частиц, «селективный» отжиг радикалов с надежной регистрацией их вторичных превращений. Данная методология является несомненным достоинством работы, позволившим автору обнаружить ранее неизвестные интермедиаты и их реакции, впервые выявить или подтвердить важные закономерности радиолитических превращений краун-эфиров в многокомпонентных системах. Убедительно показана пути образования, а также роль ионов, радикалов, возбужденных состояний и комплексов в радиолитических превращениях исследуемых систем. Эта информация вносит весомый вклад в фундаментальные и прикладные знания о радиоллизе стронций-селективных экстрагентов и может служить твердой основой для прогнозирования радиационной стойкости экстракционных систем на основе родственных макроциклов. Благодаря выверенному методологическому обеспечению и добротному анализу результатов, полученные в работе данные характеризуются как **новизной**, так и **достоверностью**.

Диссертационная работа является емкой как по сути рассматриваемых вопросов, так и по объему текста. Она содержит 349 страниц, включая 106 рисунков и схем, 26 таблиц, список литературы (335 наименований, из них половина ссылок на работы, опубликованные не ранее 2000 года) и Приложение, содержащее 32 рисунка. Основной текст выстроен в правильной логической последовательности и разумно подразделяется на Введение, 7 тематических глав, Заключение и Выводы. Во Введении (стр. 6-17) автор обосновывает актуальность темы, степень ее разработанности, выбор методов и объектов исследования, формулирует цель, основные задачи, научную новизну и практическую значимость работы.

Глава 1 (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ) сообщает обширную и разностороннюю информацию о структуре и радиационно-индуцированных превращениях краун-эфиров. Показано, что облучение экстракционных

систем, содержащих краун-эфиры, чаще всего приводит к снижению коэффициентов распределения катионов металлов с ростом поглощённой дозы. Однако систематических исследований конкурирующих радиолитических превращений ранее не проводилось. Критически оценивается распространённая практика изучения радиационной стойкости макроциклических экстрагентов, когда необлученный краун-эфир смешивается с предварительно облученным растворителем. Такой подход препятствует получению информации как о прямом, так и о косвенном, действии излучения на макроцикл, о физической и химической защите одних компонентов другими, о кинетике и продуктах вторичных реакций, а также о влиянии облучения на комплексообразование. В Главе 1 обосновывается необходимость учета структурного разнообразия свободных краун-эфиров и их комплексов с металлами, образования протонированных форм, а также процессов обмена зарядом между облучаемыми компонентами. Тем самым выделяются ключевые направления исследований в рассматриваемой диссертационной работе, состоящие в анализе определяющих радиолитических реакций с участием макроциклов различного строения, гетероатомных разбавителей и экстрагируемых катионов.

В Главе 2 (МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА) скрупулезно описываются методики очистки краун-эфиров и разделения индивидуальных изомеров. В числе краун-эфиров исследованы: 12-краун-4, 15-краун-5, 18-краун-6, ДЦГ18К6, 4,4'(5')-ди-*трет*-бутилциклогексано-18-краун-6 (ДтБЦГ18К6). Детализируются этапы синтеза макроциклических комплексов с соединениями щелочноземельных металлов (включая $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $SrBr_2$, SrI_2 , $Sr(BF_4)_2$, $Sr(PF_6)_2$, $BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$, $Ba(NTf_2)_2$, YCl_3 , $Ca(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Sr(NTf_2)_2$, BF_4) и гидроксония, а также определения характеристик исходных образцов спектроскопическими и термическими методами. Описываются источники излучения и методы облучения, сочетаемые с ЭПР-анализом первичных и промежуточных продуктов радиоллиза. Представлены корреляции для определения концентрации парамагнитных центров в

облучённых образцах, а также радиационно-химических выходов. Глава 2 показывает, что диссертационные исследования проводились современными методами и с должной аккуратностью, исключая серьёзные методические ошибки.

Глава 3 посвящена механизму радиационно-химических превращений замороженных 12-краун-4, дициклогексано-18-краун-6 и ди-*трет*-бутилциклогексано-18-краун-6. Представлены прямые доказательства того, что во всех трех случаях в числе первичных радикалов доминируют макроциклические радикалы $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$, обусловленные разрывом связи C-H, и производные от них фрагментарные ациклические радикалы $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$, обусловленные разрывом кольца. В облученных ДЦГ18К6 и ДтБЦГ18К6 также возникают радикалы циклогексильного типа $-\text{O}-(\dot{\text{C}}_6\text{H}_9)-$, образующиеся во вторичных превращениях в результате H-абстракции от циклогексильных заместителей. Сравнение реакционной способности указанных радикалов послужило основой для разработки процедуры их селективного отжига и, тем самым, к определению соотношения между выходами образования ациклических радикалов $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$ в структурных изомерах ДЦГ18К6.

В **Главе 4** рассмотрено косвенное действие излучения на ДЦГ18К6 и ДтБЦГ18К6 в замороженных растворах, моделирующих границу раздела в двухфазных системах. В замороженных водных растворах ДЦГ18К6, как и ожидалось, обнаружены радикал $\dot{\text{O}}\text{H}$ и стабилизированный электрон. Наряду с ними также образуются макроциклические радикалы $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$, выход которых зависит от концентрации краун-эфира в растворе и определяется преимущественно косвенным действием излучения. В замороженных октанольных растворах ДтБЦГ18К6 идентифицировано образование α -гидроксиалкильных и так называемых «серединных» спиртовых радикалов алкильного типа. Помимо них зарегистрированы также макроциклические $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ и ациклические $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$ радикалы, возникающие из краун-эфира. Приводятся доводы, что ациклические радикалы возникают в

результате прямого действия излучения на макроцикл. Их выход согласуется с электронной долей краун-эфира в растворе. В свою очередь, макроциклические радикалы $-\dot{\text{O}}-\text{CH}-\text{CH}_2-$ образуются в результате вторичных радикал-молекулярных реакций (с участием спиртовых радикалов), т.е. в результате косвенного действия излучения на макроцикл. За счет этого деградация ДТБЦГ18К6 в октанольных растворах выше, чем ожидается из правила аддитивности.

Глава 5 посвящена влиянию конформации и стереоизомерии краун-эфира на радиационную стойкость замороженных комплексов ДЦГ18К6 с хлоридами щелочноземельных металлов. Зарегистрированы макроциклические $-\dot{\text{O}}-\text{CH}-\text{CH}_2-$ и ациклические $-\dot{\text{CH}}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$ радикалы, а также радикалы циклогексильного типа $-\text{O}-(\dot{\text{C}}_6\text{H}_9)-\text{O}-$. Разогрев образца приводит к двухстадийному образованию еще одного типа радикалов - радикалам циклогексанонильного типа, стабильным при комнатной температуре. При облучении комплексов ДЦГ18К6·MeCl₂ наблюдается понижение доли ациклических радикалов по сравнению с радиолизом свободного ДЦГ18К6. Такой эффект объясняется защитой макроцикла - переносом "дырки" от макроциклического катиона радикала (ДЦГ18К6⁺) к хлорид-аниону. Однако, следствием переноса является инициирование реакции между атомом хлора и полиэфирным кольцом (H-абстракция). При исследовании комплексов ДЦГ18К6 показано, что предпочтительно использовать именно *цис-син-цис*-изомера ДЦГ18К6 в стронций селективных экстракционных системах, а также, что необходим тщательный контроль стереоизомерного состава ДЦГ18К6. Суммарное содержание ациклических продуктов увеличивается в ряду $\text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$, что объясняется увеличением симметрии макроцикла. Комплексы с асимметричной конформацией макроцикла (ДЦГ18К6·CaCl₂) подвергаются большей радиационно-химической деградации по сравнению с симметричными (ДЦГ18К6·BaCl₂).

В Главе 6 обсуждается эффективность разрыва макроцикла в зависимости от конформации комплекса 18-краун-6 с галогенидами щелочноземельных металлов. Комплекс $18K6 \cdot MeA_2 \cdot nH_2O$ представляет собой трехкомпонентную систему, где радиационно-химические превращения доминируют в макроцикле и анионе, и при этом имеет место защитный эффект, обусловленный более высоким потенциалом ионизации макроцикла по сравнению с галогенид-анионом. Защитный эффект сильнее в соединениях с высокой симметрией. Например, для комплексов $18K6 \cdot SrCl_2$ и $18K6 \cdot BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (D_{3d} симметрия), относительная концентрация радикалов $\dot{C}H-C(H)=O$ почти в 7 раз меньше, чем для 18K6, и не превышает 5-6% от общего числа парамагнитных центров. Показано, что снижение плотности отрицательного заряда на галогенид-анионе, обусловленное увеличением его диаметра, ведет к таким же последствиям, как и уменьшение диаметра катиона Me^{2+} , включенного в макроциклическую полость. Результаты исследования четко объясняют взаимосвязь между конформацией и радиационной стойкостью макроцикла в комплексах с галогенидами ЩЗМ. Эта взаимосвязь требует особого внимания в случае доминирования прямого действия ионизирующего излучения на макроциклические компоненты, т.е. в случае концентрированных растворов краун-эфира в разбавителях с высоким потенциалом ионизации.

Глава 7 посвящена радиационно-химическим превращениям макроциклических комплексов с ионами Sr^{2+} в органической фазе. Радиационная стойкость макроциклических комплексов с фторсодержащими солями стронция определяется двумя процессами – быстрым переносом “дырки” с первичного катион-радикала $18K6^{\bullet+}$ на анион и последующим взаимодействием атомов F с макроциклом. При высокой концентрации Sr^{2+} , анионы F^- будут частично взаимодействовать с катионами Sr^{2+} , приводя к осаждению малорастворимого SrF_2 . Вклад данной конкуренции ранее не учитывался. Атомарный фтор ухудшает функционирование краун-эфира. Во-первых, происходит протонирование макроцикла (за счет HF). Во-вторых,

атом фтора вызывает образование радикалов из краун-эфира и их последующие реакции. Радиолитический распад макроциклических комплексов с бис(трифторметилсульфонил)имидами щелочно-земельных металлов приводит к деградации макроцикла с его преобразованием в сульфонируемые макроциклические соединения. При радиолитическом распаде макроциклических комплексов с нитратами ЦЗМ наблюдается эффективная защита макроцикла от разрыва, обусловленная существенной разницей в потенциалах ионизации краун-эфира и нитрата, а также эффективным захватом электронов нитратом. Образующиеся дианионы NO_3^{2-} инертны по отношению к нейтральному макроциклу. Таким образом, экстракция катионов стронция из азотнокислых растворов является предпочтительной с точки зрения уменьшения радиолитической деградации макроциклического лиганда. Вместе с тем эффективность защиты лиганда снижается с ростом поглощенной дозы.

Каждая из Глав 3-7 содержит адекватный анализ наблюдаемых превращений и дает разумное обобщение ключевых результатов. Делаются **взвешенные и обоснованные выводы** по каждой из рассматриваемых систем.

В разделе ЗАКЛЮЧЕНИЕ суммируются и развиваются положения о закономерностях и особенностях радиолитических и пост-радиационных превращений экстракционных систем на основе краун-эфиров, а также о влиянии конформации и состава комплексов на исследуемые превращения. На основе представленных обобщений формулируются выводы, **рекомендации, основные проблемы и перспективные направления** развития будущих исследований. Представленные положения **аргументированы** и сопоставлены с другими известными решениями.

Основные результаты работы, имеющие важное научное и практическое значение, можно сформулировать в обобщенном виде следующим образом:

1. Определены состав, структура и пути образования первичных и вторичных радикальных продуктов, а также их ключевые термостимулируемые превращения, в процессах прямого действия излучения на макроцикл;

2. Установлены главные процессы взаимодействия краун-эфиров с продуктами радиолитического распада растворителей, т.е. закономерности косвенного действия излучения;

3. Доказано и объяснено влияние кислотности среды на изменение механизма радиолитических превращений макроциклов и их комплексов;

4. Обоснован механизм защиты полиэфирного кольца в зависимости от природы экстрагируемых ионов и искажения симметрии макроцикла;

5. Объяснены закономерности пост-радиационной деградации комплексов;

6. Показана корреляция между радиационной стойкостью краун-эфира и межфазным переносом компонентов в экстракционных системах.

Таким образом, продемонстрирован выверенный методологический подход к оценке радиационной стойкости многокомпонентных краун-содержащих систем, который может служить основой для прогнозирования поведения краун-содержащих экстрагентов в полях ионизирующих излучений.

Диссертационная работа выполнена на очень высоком научном уровне и не вызывает принципиальных **замечаний**. Однако ряд упущений стоит отметить:

1. Следовало бы пояснить происхождение и избыточную энергию некоторых первичных радикалов. Например, в «Научной новизне», в Разделах 3.1 и 7.2 утверждается, что предшественниками ациклических $\text{—}\dot{\text{C}}\text{H—CH=O}$ радикалов являются макроциклические катион-радикалы $[\text{RH}^+]\cdot$ в возбужденном состоянии, т.е. с избыточной энергией, достаточной для разрыва полиэфирной связи. В свою очередь, на стр. 127 и 157 отмечается, что ациклические радикалы составляют от одной трети до половины

парамагнитных продуктов. Следовательно, около половины макроциклических катион-радикалов $[RH^{+}]^{\bullet}$ обладают требуемой избыточной энергией. Как при γ - и β -радиолизе образуются такие возбужденные катион-радикалы в столь большом количестве, какова их избыточная энергия, какова эффективность рассеяния энергии по матрице? Параллельно вызывает недоумение, почему в реакционных схемах не учитывается геминальная нейтрализация ион-электронных пар, а также судьба возникающих при этом возбужденных молекул.

2. Автору следовало бы привести аргументы в пользу существенного участия радикалов циклогексильного типа, «срединных» спиртовых радикалов и $\dot{NO}_2$ в реакциях Н-отрыва (реакции (3.14), (4.13) и (7.44), соответственно). Перечисленные радикалы довольно инертные. Для них Н-отрыв обычно реализуется при повышенных температурах. Почему подобные же реакции Н-отрыва не характерны для ациклических и макроциклических радикалов?

3. Состав конечных продуктов радиолиза напрямую влияет на практически-важные свойства экстракционных систем, в частности, на комплексообразование. Наряду с макроциклами, конечные продукты радиолиза тоже могут участвовать в комплексообразовании и в межфазном масс-обмене. Поэтому, автору следовало бы уделить большее внимание обоснованию состава конечных продуктов. Например, в тексте записаны важные реакции (3.13), (3.15), (4.1), (7.10) и (7.15), где справа указано просто «продукты». Не приводится влияние среды на продукты радиационно-индуцированного нитрования краун-эфиров (Раздел 7.3); в Разделе 3.3 не указан вклад трет-бутильных групп, обладающих слабыми С-С связями, в образование радикалов; в Разделе 4.2 не упоминаются конкурирующие реакции димеризации и диспропорционирования спиртовых радикалов, в том числе, алкокси радикалов; в Разделе 3.2 не приводятся конечные продукты реакций с участием радикалов циклогексильного типа. За исключением образования радикалов циклогексанонильного типа (Раздел 5.2), не

учитывается распад сложных радикалов по β -связи, который мог бы рассматриваться как один из альтернативных путей конверсии макроциклических радикалов в ациклические.

4. «Положения, выносимые на защиту» в п.п. 1-3 описывают общеизвестные каноны радиационной химии и могут быть отнесены не только к рассматриваемым растворам краун-эфиров, но и к любым другим облучаемым растворам.

5. Есть также ряд редакционно-технических упущений. Например, имеются неясные выражения типа *«механизм «эстафетной» миграции радикального центра»*, *«лучший гидрофобно-гидрофильный баланс»* и т.п. Одновременно используются системные (Гр) и внесистемные единицы (молек./100 эВ). Сравниваются газофазные потенциалы (энергии) ионизации без учета поляризации. На Рисунках 22, 45-47, 51, 66 и 72 следовало бы указать погрешность представленных данных. Запись реакции (3.11') неудачна, поскольку создает иллюзию образования двух продуктов, а не одного. На стр. 142 следовало бы подчеркнуть, что обозначение $G(e^-_{\text{стаб}})$ относится к наблюдаемому выходу захваченных электронов, чтобы не создавалось иллюзии увеличения выхода ионизации. Нумерация страниц не совпадает с той, что указана в Оглавлении. Встречаются разночтения в оформлении ссылок в Списке Литературы. Вывод 1 выглядит как брутто-результат работы, который был бы более уместен в Заключение, а не в Выводах, поскольку подобный методологический подход типичен для анализа радиационной стойкости веществ.

Указанные замечания, однако, не умаляют и не ставят под сомнение новизну и значимость полученных в диссертации данных об ассортименте продуктов, их свойствах и путях превращения.

В целом, диссертационная работа Нестерова Сергея Владимировича является завершенной **научно-квалификационной работой**, производящей весьма внушительное и благоприятное впечатление. В ней автором разработаны и обобщены теоретические положения радиационно-

химической стойкости краун-эфиров и экстракционных систем на их основе, совокупность которых дает ясное представление о путях конверсии первичных радикальных продуктов в конечные, что является **неоспоримым научным достижением**.

Диссертация написана грамотным научно-литературным языком, обладает внутренним единством, хорошо оформлена, аргументирована и структурирована в соответствии с современными нормативами. Основные результаты работы **опубликованы** в 28 статьях, рекомендованных для защиты в МГУ имени М. В. Ломоносова по специальности и отрасли науки. **Содержание статей и тезисов полностью согласуется с содержанием диссертации и автореферата**, а также убедительно свидетельствует о **самостоятельности** и большом научном вкладе диссертанта.

Материалы диссертации представляют несомненный научный и практический интерес и могут быть использованы в организациях, занимающихся проблемами радиохимии и химии высоких энергий (Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Институт проблем химической физики РАН, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Институт электрофизики УрО РАН и другие).

Диссертационная работа Нестерова Сергея Владимировича на тему «Физико-химические аспекты радиационной стойкости стронций-селективных макроциклических экстрагентов» по своей актуальности, обоснованности положений и выводов, их достоверности, научной новизне, научно-практической значимости и уровню апробации соответствует критериям, определенным п.п. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Её содержание соответствует паспорту научной специальности 1.4.13 Радиохимия (химические науки) (п.п. 3, 5 и 8). Диссертация оформлена

согласно требованиям Положения по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова. Таким образом **Нестеров Сергей Владимирович**, несомненно, **заслуживает присвоения ученой степени доктора химических наук** по специальности 1.4.13. «Радиохимия» (химические науки).

Официальный оппонент
доктор химических наук,

главный научный сотрудник,
ФГБУН Институт физической химии
и электрохимии имени А.Н. Фрумкина
Российской академии наук (ИФХЭ РАН),
лаборатория физико-химических
методов локализации радиоактивных элементов.

ПОНОМАРЕВ
Александр
Владимирович

01.09.2026 г.