

**ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Герасимова Михаила Алексеевича
на тему: «Влияние растворителя и гидрофобных добавок на экстракцию
Am(III), Cm(III) и Ln(III) N,O-донорными лигандами»
по специальности 1.4.13 Радиохимия**

Перспективы широкого использования ядерной энергетики — одного из наиболее эффективных источников энергии — напрямую связаны с внедрением замкнутого ядерного топливного цикла (ЯТЦ). Образование высокоактивных отходов (ВАО) и сложности их утилизации ограничивают более активное применение атомной энергетики, что создаёт потребность в инновационных технологических подходах.

Совершенствование процесса переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) на основе развития технологии фракционирования и трансмутации требует эффективных и практичных способов разделения Am/Ln и Am/Cm. Жидкостная экстракция занимает лидирующую позицию в технологической практике как ключевой наиболее эффективный метод разделения ввиду универсальности, легкости масштабирования, возможности рециклизации растворителей и экстрагентов. Развитие новых подходов в экстракции, получение новых экстракционных систем, новых экстрагентов и растворителей представляется актуальной и практически необходимой задачей для совершенствования технологических решений при переработке ОЯТ. Одним из основных направлений исследований в современной радиохимии является создание высокоселективных экстракционных систем для выделения Am(III) в присутствии Cm(III) и Ln(III). Основой для получения таких систем является правильный выбор экстрагента и растворителя. При этом эффективный растворитель имеет ключевое значение не только с точки зрения требований безопасности, но и повышения эффективности экстракции, снижения затрат всего процесса, включая расход реагентов. Подобный результат может быть достигнут и путем модификации экстракционной системы различными добавками. В связи с этим

актуальность рецензируемой диссертации Герасимова М. А., посвященной исследованию влияния растворителя и гидрофобных добавок на экстракцию Am(III), Cm(III) и Ln(III) N,O-донорными лигандами, является бесспорной.

В качестве перспективных экстрагентов в работе рассматриваются представители класса диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты (DAPhen) и 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты (DABiPy), обладающие высокой гидролитической и радиационной устойчивостью, а также селективностью к актинидам в присутствии лантаноидов, достигаемой варьированием заместителей при амидных атомах азота или введением дополнительных групп в гетероциклический фрагмент.

Для достижения цели работы, заключающейся в установлении целесообразности модификации состава органической фазы заменой растворителя и введением гидрофобных соединений, автором исследованы экстракционные свойства четырех лигандов, представителей вышеуказанного класса, в различных растворителях и в присутствии двух типов гидрофобных добавок – ионной жидкости бис(трифторметилсульфонил)имида 1-бутил-3-метилимидазолия (ИЖ, $C_4mimNTf_2$) и хлорированного дикарболлида кобальта (ХДК) по отношению к Am(III), Cm(III) и Ln(III); установлена стехиометрия комплексов *f*-элементов с N,O-донорными экстрагентами в различных растворителях и в присутствии гидрофобных добавок; установлен состав комплексов с Ln(III) в твердой фазе со слабокоординирующими анионами; проведена оценка параметров противоточного экстракционного процесса по выделению Am(III) в присутствии гидрофобных добавок.

В рамках первого подхода – влияние растворителя на экстракционную способность системы – установлено, что диэлектрическая проницаемость оказывает основное влияние на параметры экстракции, но стоит учитывать ее изменение в присутствии полярных соединений, т.е. при их растворении, и при контакте с растворами азотной кислоты. Отмечено влияние растворителя на стехиометрию комплексных соединений, наличие корреляции между

устойчивостью комплексных соединений и диэлектрической проницаемостью среды. Выявлены преимущества и недостатки каждого растворителя, как потенциального компонента для применения в радиохимической практике. Наибольшая эффективность извлечения An(III) и Ln(III) исследуемыми N,O-донорными экстрагентами наблюдается в наиболее полярных молекулярных растворителях (F-3, нитробензол) и в ИЖ C₄mimNTf₂. Влияние ИЖ как растворителя на коэффициенты распределения и разделения An(III) и Ln(III) N,O-донорными экстрагентами на основе бипиридина и фенантролина установлено **впервые**. При использовании ИЖ в качестве растворителя для диамидов 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты экстракционные параметры (D и α) выше, чем при использовании растворителя F-3. Применение F-3, нитробензола и ИЖ позволяет снизить концентрации экстрагентов и может улучшить экономичность всего процесса. Однако нитробензол обладает высокой растворимостью в воде и токсичностью, а ИЖ – высокой вязкостью и, как следствие, длительным установлением экстракционного равновесия, и низкой реэкстракцией. Для решения этих проблем ИЖ C₄mimNTf₂ рассмотрена далее, как гидрофобная добавка.

Второй подход, направленный на улучшение экстракционных характеристик и способствующий разделению *f*-элементов с помощью N,O-донорных экстрагентов на основе диамидов бипиридин и фенантролин дикарбоновых кислот, заключался во введении в экстракционную систему гидрофобных добавок. Полученные результаты в основном подтвердили исходные предположения. Впервые рассмотрена экстракционная система на основе реагента N,N'-диэтил-N,N'-бис(4-этилфенил)-диамида 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты (Et-EtPh-DABiPy) и растворителя F-3 с ИЖ C₄mimNTf₂ в качестве добавки. Впервые показано, что добавка 0,25 М C₄mimNTf₂ в F-3 в случае Et-EtPh-DABiPy приводит к увеличению эффективности извлечения Am(III), Cm(III) и Ln(III) и коэффициентов разделения пары An/Ln. При этом нивелированы недостатки, характерные

для индивидуальных ИЖ – высокая вязкость и длительное время достижения экстракционного равновесия. В присутствии гидрофобной добавки CsXДК наблюдали синергетический эффект для Am(III) и Ln(III): коэффициенты разделения ($\alpha_{Am/Eu}$) увеличивались примерно в 3, 2 и 2.5 раза для EtPh-DABiPy, Et-EtPh-DAPhen и Et-HexPh-DAPhenCN, соответственно. Определены оптимальные соотношения для экстрагента и гидрофобной добавки в экстракционных системах на основе трех исследуемых лигандов. Однако, в случае гидрофобной добавки CsXДК экстракционное равновесие достигалось дольше. Показано, что рассмотренные гидрофобные добавки не влияют на селективность экстрагентов к Am(III) в присутствии Cm(III).

Впервые комплексно с помощью современных методов исследования (ЯМР-, ИК-спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, масс-спектрометрия высокого разрешения, рентгеноструктурный анализ, спектрофотометрия и масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой) установлена роль анионных составляющих гидрофобных добавок в экстракционных системах. Впервые показано, что XДК⁻ и NTf₂⁻ являются внешнесферными анионами в комплексных соединениях N,O-донорных лигандов с *f*-элементами со стехиометрией металл:лиганд 1:2. Важно, что присутствие данных соединений в органической фазе, как установлено в работе, влияет на состав и устойчивость экстрагируемых комплексов *f*-элементов с N,O-донорными экстрагентами, отсутствует химическое взаимодействие между экстрагентом и гидрофобной добавкой. Однако возможно снижение эффективности извлечения *f*-элементов за счет образования ионных пар между протонированным экстрагентом и слабокоординирующим анионом добавки.

Впервые установлены кристаллические структуры комплексных соединений Eu(III) и Nd(III) с перхлорат-анионом для диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты и 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты с различной стехиометрией. Показано, что при образовании

соединений со стехиометрией металл:лиганд, равной 1:2, анион расположен во внешней координационной сфере металла.

В случае экстрагента Et-HexPh-DAPhenCN модификация органической фазы введением гидрофобных добавок не позволила устранить соэкстракцию легких РЗЭ вместе с Am(III), ввиду увеличения эффективности извлечения *f*-элементов.

Добавление гидрофобных соединений наиболее перспективно для экстрагента на основе DABiPy ввиду нивелирования недостатков данного типа экстрагентов, в том числе низкой фазовой устойчивости.

Таким образом, **научная новизна** работы очевидна.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 128 страницах, состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы, насчитывающего 150 публикаций. Работа содержит 29 таблиц и 56 рисунков.

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 диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты и 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты, особое внимание уделено влиянию растворителя, в том числе ионным жидкостям, синергетическим добавкам на эффективность и селективность экстракционных систем. **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) посвящена изучению влияния природы растворителя, исследованию механизма комплексообразования в каждом

растворителе, определению фазовой стабильности систем; в выводах к этой части главы суммированы достоинства и недостатки рассмотренных молекулярных и ионных растворителей. Вторая часть главы (3.2) содержит результаты изучения влияния гидрофобных добавок, ИЖ и хлорированного дикарболлида кобальта, на эффективность экстракционных систем, разделение, стехиометрию, состав комплексных соединений и механизм комплексообразования. Последняя часть работы содержит расчет модельного противоточного каскада по экстракции f -элементов лигандом Et-EtPh-DABiPy с гидрофобными добавками.

Значимость полученных результатов и выводов работы определяется вкладом, вносимым в развитие фундаментальной науки, в частности в радиохимию. Теоретическая значимость работы, заключающаяся в установлении возможности применения модифицирующих гидрофобных добавок для увеличения эффективности и селективности экстракции, важна при создании высокоселективных экстракционных систем для совершенствования технологических решений при переработке ОЯТ. Важно, что использование ионной жидкости в качестве гидрофобной добавки повышает фазовую устойчивость экстракционной системы, позволяет сократить теоретическое число ступеней и уменьшить необходимые потоки органической фазы, промывного раствора в технологической схеме для полного разделения An(III) и Ln(III). Это является важной составляющей **практической значимости** работы.

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, альфа-спектрометрия, ИК-спектроскопия, КР-спектроскопия, спектроскопия ЯМР, масс-спектрометрия высокого разрешения, рентгеноструктурный анализ, спектрофотометрия и масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, 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 3 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. Чем обусловлен выбор растворителей для проведения спектрофотометрического титрования и определения констант устойчивости комплекса европия с Et-HexPh-DAPhenCl: среди изученных для этой цели 7 растворителей, только октанол-1 исследовался в предыдущих разделах 3.1.1-3.1.3.2 по изучению влияния природы растворителя.
2. В разделе 3.1.4. «Вывод по разделу о влиянии растворителя» автор отмечает, что измерены константы устойчивости комплексов в каждом растворителе. В табл. 13 приведены константы устойчивости только для Eu(III) и только для трех растворителей (октанол, бутанол, ацетонитрил), из которых только один рассматривался среди растворителей в экстракционной части этого раздела.
3. Фазовая устойчивость экстракционных систем характеризуется с точки зрения образования гетерогенных систем с третьей или второй твердой фазой при экстракции из растворов с высоким содержанием металла, что

скорее всего обусловлено низкой растворимостью реагентов (и их недостатком в органической фазе) и комплексов. Фазовую устойчивость стоило бы охарактеризовать состоянием системы при высокой кислотности (сохраняется ли неизменным соотношение водной и органической фаз с увеличением растворимости ИЖ в кислых растворах), высоких или относительно высоких температурах, при высоких ионных силах и т.п.

4. Чем отличались условия получения комплексов Nd(III) с Et-EtPh-DABiPy с ClO_4^- в качестве противоиона: $[\text{Nd}(\text{Et-EtPh-DABiPy})](\text{ClO}_4)_3$ (Рис. 30) и $[\text{Nd}(\text{Et-EtPh-DABiPy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$ (рис.29 и рис. 30)?

5. Какое влияние оказала бы замена ионной жидкости на бис(трифторметилсульфонил)имид лития в качестве гидрофобной добавки на вид экстракционных зависимостей? Сохранился бы их характер? В чём преимущество использования органического катиона ионной жидкости?

6. С чем может быть связано более эффективное влияние гидрофобной добавки (н., ХДК) на экстракцию с лигандом Et-EtPh-DABiPy по сравнению с лигандом Et-EtPh-DAPhen (для двух типов добавок сходный эффект)? Можно ли сформулировать вывод/рекомендацию о том, для каких типов лигандов (с точки зрения структуры, природы заместители и т.п.) эффект гидрофобной добавки будет наиболее существенным?

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. 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 Герасимов Михаил Алексеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических 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

04.12.2025