

ОТЗЫВ

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

Диссертация Нестерова Сергея Владимировича посвящена изучению фундаментальных закономерностей радиационно-химических превращений краун-эфиров и многокомпонентных систем на их основе, протекающих на физико-химической и химической стадии радиолиза. ^{90}Sr наряду с ^{137}Cs вносит основной вклад в удельную активность и тепловыделение РАО, образующихся в результате переработки ОЯТ. С этой точки зрения извлечение изотопов стронция из высокоактивных растворов может способствовать существенному снижению объема и стоимости захоронения отходов. Дополнительная целесообразность селективного извлечения стронция заключается в потенциальной возможности его последующего использования в виде коммерческих продуктов. Так, на основе ^{90}Sr были разработаны и, в свое время, широко использовались радиоизотопные термоэлектрические генераторы. Интерес к подобным источникам энергии имеется и сейчас.

Задачу селективного извлечения катионов стронция из азотнокислых радиоактивных растворов можно успешно решить, используя экстрагенты на основе 18-членных краун-эфиров. Хорошо известны отечественные технологии на основе дициклогексил-18-краун-6 (ДЦГ-6), разработанные и испытанные на ФГУП «ПО «Маяк». При этом, важнейшим требованием, определяющим возможность практического применения краун-содержащих экстрагентов для извлечения радионуклидов, является сохранение функциональных характеристик при воздействии высоких уровней ионизирующего излучения. Соответственно, установление фундаментальных закономерностей радиационно-химических превращений многокомпонентных экстракционных систем на основе макроциклических соединений и разработка методологии предварительной оценки их радиационной стойкости обуславливает высокую актуальность и практическую значимость данной диссертационной работы.

Полученные в ходе выполнения диссертационной работы данные впервые позволили оценить вклад ряда эффектов косвенного действия излучения и конформации молекулы в механизм радиационно-химических превращений макроциклов в растворах и комплексах с солями щелочно-земельных металлов, и связать потенциал ионизации анионного компонента комплекса, реакционную способность продуктов его радиолиза по отношению к макроциклической молекуле и тип симметрии макроцикла, с радиационной

стойкостью полиэфирного кольца к разрыву. Установленные закономерности радиационно-химических превращений КЭ в «свободном» состоянии, в растворах и в виде макроциклических комплексов важны для понимания, корректного описания и анализа процессов деструкции реальных краун-содержащих систем, подвергающихся воздействию ионизирующего излучения. Это позволяет оценить радиационную стойкость существующих макроциклических экстрагентов, а также открывает возможность целенаправленной разработки новых радиационно-стойких макроциклов и систем на их основе. Так, при радиоллизе концентрированных растворов КЭ в разбавителях с потенциалом ионизации превышающим или равным ПИ макроцикла, таких как разветвленные алканы и одноатомные алифатические спирты с высокой молекулярной массой, существенный вклад в общий механизм деструкции лиганда будет вносить разрыв С-О связи полиэфирного кольца, инициируемый в результате прямого действия ИИ на макроциклический компонент. Таким образом, в результате предварительного анализа состава макроциклической системы и вклада конкретного фактора в общий механизм процесса можно предсказать степень радиационной стойкости полиэфирного лиганда.

Защищаемые автором положения сформулированы четко и ясно, доказаны большим объемом выполненных исследований. Достоверность экспериментальных данных обеспечена проведением экспериментов на высоком уровне использованием современных средств и методов контроля, использованные варианты исследования и расчёты, проведённые при обработке результатов, представляются корректными. Экспериментальные данные имеют систематический характер, демонстрируют хорошую воспроизводимость.

Автореферат хорошо структурирован и оформлен.

Обобщенные материалы научного исследования представлены в 30 публикациях, в том числе 28 статьях, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в МГУ имени М.В. Ломоносова по специальности и отрасли науки. Результаты защищены 2 патентами и были апробированы на 14 российских и международных конференциях.

Вместе с тем по содержанию автореферата есть ряд вопросов и замечаний:

1. В главах 3-5 автор рассматривает различные механизмы прямого радиоллиза и пострadiационного повреждения макроциклических лигандов. На основании текста автореферата можно сделать вывод, что ациклические радикалы образуются при прямом облучении элементарных краун-эфиров (стр. 17-18), краун-эфиров в октаноле (стр. 21-23), и комплексов краун-эфиров с ЩЗЭ (простыми галогенидами и комплексными фторидами), в том числе, в присутствии воды (стр. 24, 27, 32). В то же время при радиоллизе краун-эфиров в воде либо комплексов краун-эфиров с нитратами ЩЗЭ ациклические

радикалы не обнаружены. Если принять во внимание упомянутое автором «защитное» по отношению к радиолизу лиганда воздействие анионов – как галогенидов (стр. 24, 26), так и нитрата (стр. 36-37), можно выстроить следующую логическую цепочку:

- свободные макроциклы склонны к сильному радиолизу с разрывом полиэфирного кольца;

- появление в системе воды практически полностью демпфирует данный процесс, радиолиз с разрывом не идет;

- усложнение системы с дополнительным появлением ионов ЩЗЭ нивелирует не только защитное действие воды, но и условно «защитных» анионов галогенидов, радиолиз с разрывом снова имеет место;

- наконец, замена в системе галогенидов на нитраты, в свою очередь, нивелирует негативное действие ионов ЩЗЭ, полностью подавляя радиолиз с разрывом кольца.

Как объяснить эту последовательную смену эффектов и не наблюдается ли здесь некоего противоречия между упомянутым выше негативным влиянием металлов на эффект радиолиза лигандов и данными рис. 14а, свидетельствующими, что в присутствии металлов, по сравнению со свободным макроциклом, степень радиолиза с разрывом макроцикла снижается, то есть металл играет не негативную, а «защитную» функцию.

2. Как можно объяснить тот факт, что доля ациклических радикалов при радиолизе комплексов хлоридов ЩЗЭ с ДЦГ-6, снижается при переходе от комплексов стронция к комплексам бария, особенно для симметричной цис-син-цис конформации (табл. 2), а при радиолизе комплексов хлоридов ЩЗЭ с симметричным 18-К-6, доля ациклических радикалов при переходе от стронция к барию не только не уменьшается, но даже чуть возрастает (рис. 14а)?

3. Согласно представленным данным (глава 3) при радиолизе ДЦГ-6 помимо ациклических и макроциклических радикалов образуются радикалы циклогексильного типа. При радиолизе комплексов ДЦГ-6 с хлоридами ЩЗЭ этот факт приводит к тому, что макроциклические радикалы циклогексильного типа на пост-радиационной стадии частично переходят в ациклические (циклогексанонильные) радикалы (глава 5). То есть присутствие металлов в системе провоцирует дополнительное образование ациклических продуктов радиолиза. При рассмотрении механизма радиолиза комплексов ДЦГ-6 с нитратами ЩЗЭ в главе 7 автор указывает на отсутствие прямой генерации ациклических и макроциклических радикалов, появление которых демпфируется внешнесферными анионами нитрата, но ничего не говорит о радикалах циклогексильного типа. Их генерацию тоже демпфирует внешнесферный нитрат?

4. В главах 3 – 5 автор несколько раз упоминает об эффекте «отжига» макроциклических радикалов. Иными словами, ациклические радикалы являются, образно говоря, постоянным результатом радиолиза, а макроциклические радикалы по мере повышения температуры

«отжигаются» – исчезают, то есть являются временным промежуточным, то есть обратимым результатом радиолиза. В этой связи достаточно противоречиво выглядит утверждение на стр. 32 (глава 7) автореферата о том, что образование макроциклических радикалов является необратимым и приводит к накоплению стабильных макроциклических продуктов радиолиза. В этой связи возникает вопрос, какие стабильные макроциклы (кроме исходных краун-эфиров) присутствуют в облученной системе?

5. Известные литературные данные свидетельствуют, что проблемой экстракционных систем на основе макроциклов – краун-эфиров и каликсаренов – использующихся в азотнокислых (нитратных) средах в условиях ионизирующего облучения, зачастую являются эффекты нитрозирования и нитрования лигандов, фатально влияющие на экстракционные (эксплуатационные) свойства экстрагента. В рассматриваемой работе автор вообще не упоминает указанную проблему, хотя она является прямым следствием радиационного поражения системы.

Высказанные замечания имеют, в основном, дискуссионный характер и не снижают научную и практическую значимость результатов исследований.

На основании анализа содержания автореферата, положений, выносимых на защиту, и представленных результатов можно заключить, что рецензируемая работа – «Физико-химические аспекты радиационной стойкости стронций-селективных макроциклических экстрагентов» – соответствует требованиям пунктов 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор – **Нестеров Сергей Владимирович заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.13 – Радиохимия (химические науки).**

Отзыв составил:

Логунов Михаил Васильевич

кандидат технических наук

по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных

и радиоактивных элементов,

советник генерального директора, дирекция,

ФГУП «ПО «Маяк»

25 августа 2026 г.

Я, Логунов Михаил Васильевич, даю своё согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

М.В. Логунов
« 25 » августа 2026 г.