

Отзыв

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

Основные положения. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, методики эксперимента, 7 глав основной части, заключения и выводов. Работа изложена на 349 страницах, содержит 95 рисунков, 11 схем, 26 таблиц и приложение (32 рисунка). Список литературы включает в себя 335 наименований

Работа посвящена исследованию фундаментальных закономерностей радиационно-химических превращений многокомпонентных макроциклических систем и разработке методологических подходов к оценке их радиационной стойкости.

Приведенная в диссертации информация является, несомненно **актуальной** с точки зрения фундаментальной и практической радиохимии, радиационной и физической химии, поскольку радиационные повреждения экстрагентов при контакте с технологическими растворами в процессах переработки ОЯТ оказывают негативное влияние на коэффициенты распределения и разделения компонентов топлива. Поэтому понимание закономерностей радиационно-химических превращений краун-эфиров и экстракционных систем на их основе, а также оценка их радиационной стойкости позволит прогнозировать поведение таких соединений в сложных экстракционных системах с высокой радиационной нагрузкой.

Общая цель диссертационной работы Нестерова С.В. заключалась в установлении фундаментальных закономерностей радиационно-химических

превращений краун-эфиров и многокомпонентных систем на их основе, протекающих на физико-химической и химической стадии радиолиза.

Для достижения поставленной цели автором решены следующие фундаментальные задачи:

- разработаны методологические подходы к оценке радиационной стойкости незамещенных, дициклогексанозамещенных краун-эфиров и их комплексов с солями ЩЗМ, моделирующих макроциклический компонент стронций-селективной экстракционной системы;
- исследованы эффекты косвенного действия ионизирующего излучения при радиолизе водных и октанольных растворов дициклогексанозамещенных краун-эфиров, получены экспериментальные данные о структуре основных парамагнитных продуктов в данных системах, установлен вероятный механизм их образования и вторичных реакций, и оценён вклад взаимодействия продуктов радиолиза растворителя с макроциклическим лигандом в общий механизм процесса радиационно-химических превращений;
- исследовано влияние переноса поглощенной энергии между макроциклом и анионом на эффективность разрыва полиэфирного кольца на ранних стадиях радиолиза комплексов незамещенных и дициклогексанозамещенных краун-эфиров с галогенсодержащими солями ЩЗМ;
- выявлена роль катиона металла в механизме пост-радиационного разрыва макроцикла комплексов ДЦГ18К6 с галогенсодержащими солями ЩЗМ;
- проведен анализ влияния конформации и симметрии макроциклического лиганда на относительный выход разрыва полиэфирного кольца на ранних и пост-радиационных стадиях радиолиза комплексов 18-краун-6 и ДЦГ18К6 с галогенсодержащими солями ЩЗМ;
- исследованы особенности радиационно-химических превращений комплексов, моделирующих состав макроциклического компонента

органической фазы, который образуется при экстракции радионуклидов растворами краун-эфиров в молекулярных растворителях и ионных жидкостях (ИЖ) с варьируемой гидрофобностью катиона.

Представленная к защите работа носит выраженный фундаментальный характер. Результатом исследования является информация о механизмах радиационно-химических превращений макроциклов в растворах и комплексах с солями щелочно-земельных металлов, о влиянии потенциала ионизации анионного компонента комплекса на реакционную способность продуктов его радиолиза, о связи типа симметрии макроцикла с радиационной стойкостью полиэфирного кольца к разрыву. Такая информация необходима для развития фундаментальной радиационной химии макроциклических систем и обеспечивает **научную значимость выполненной работы.**

Установленные закономерности радиационно-химических превращений краун эфиров и их соединений позволяют прогнозировать радиационную стойкость существующих макроциклических экстрагентов и открывают возможность целенаправленной разработки новых радиационно-стойких макроциклов и систем на их основе, что определяет **практическую значимость работы.**

Представленные в диссертационной работе Нестерова С.В. результаты обладают несомненными признаками **научной новизны**, что подтверждается многочисленными публикациями в рецензируемых высокорейтинговых научных журналах.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением современных методов исследования. Так, характеризацию химической структуры и состава полученных соединений проводили методами ЯМР-, ИК-спектроскопии и ДСК/ТГА и рентгеноструктурного анализа. Структуру радикальных продуктов радиолиза определяли ЭПР-спектроскопией, а состав

продуктов радиолиза макроциклических систем, методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием.

Положения, выносимые на защиту научно обоснованы на основании глубокого анализа научной литературы (335 источников), приведенного в литературном обзоре, и нашли полное отражения в четко сформулированных **выводах** по диссертации.

Автореферат адекватно передаёт основное содержание диссертационной работы.

Вместе с тем, по тексту диссертации имеется ряд замечаний:

1. Одной из наиболее интересных частей работы является обнаруженная корреляция между симметрией макроцикла и его термической и радиационной стойкостью. В частности, на стр. 203 и 209 показано, что усиление взаимодействия между металлом и атомами кислорода (донорными центрами) при уменьшении размера катиона металла повышает устойчивость к термическому разложению и, в тоже время, снижает радиационную стойкость? Логично было бы ожидать, что любое ухудшение симметрии вследствие координации металла приведет к понижению температуры разложения макроцикла, а не к повышению его стабильности. Это следовало бы более подробно прокомментировать.
2. Исходя из предложенного в диссертационной работе механизма защиты полиэфирного кольца, основанного на переносе положительного заряда от краун-эфира к аниону, следовало бы ожидать снижения относительной концентрации радикалов $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$ в комплексах и повышения их радиационной стойкости при замене иона Cl^- на I^- (в соответствии с уменьшением потенциала ионизации аниона в ряду $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ и заметным ростом электронной доли аниона в комплексе при переходе от хлора к йоду (табл. 20 на стр. 207 и рис. 65 на стр. 208). Однако комплекс с иодидом

стронция продемонстрировал наименьшую радиационную стойкость. С чем это связано?

3. В таблице 16 на стр. 177 и таблице 18 на стр. 200 приведены данные по разрыву макроцикла в комплексах ДЦГ18К6 и 18К6. Эти результаты являются базовыми при обсуждении радиационной стойкости макроцикла к разрыву. Исходя из этого, в данных частях текста было бы полезно более подробно описать процедуру определения доли радикалов в перекрывающихся спектрах. Как из экспериментальных спектров были рассчитаны концентрации радикалов, и как значения плато в кинетике отжига были преобразованы в относительные выходы ациклических радикалов разрыва?

4. В Главе 7 на стр. 213-215 диссертационной работы рассматривается радиолиз комплексов, которые образуются при экстракции стронция растворами краун-эфира в ионных жидкостях и содержат в своем составе анионы PF_6 и BF_4 . С одной стороны, анализ влияния анионов PF_6 и BF_4 на радиационную химию интересен. У этих анионов разная электронная плотность и, соответственно, может различаться реакционная способность. Вместе с тем, экстрагенты на основе ионных жидкостей не должны смешиваться с водой. С данной точки зрения ионные жидкости, содержащие анион BF_4 , неудачны, поскольку являются водорастворимыми и, как правило, не используются для экстракции стронция. Учитывая этот факт, требуется дополнительное пояснение, почему внимание было нацелено на деструкцию комплекса с анионом BF_4 ?

5. На основании предложенного в диссертационной работе механизма радиолиза следовало бы обсудить, образование каких конечных продуктов радиолиза краун-содержащих экстрагентов ожидается при их использовании для переработки РАО? Как эти конечные продукты могут повлиять на коэффициент распределения стронция? Как может измениться состав

конечных продуктов деструкции экстрагента в зависимости от природы разбавителя, например в ряду разветвленные алканы – алифатические спирты – фторированные растворители?

6. Известно, что для выделения короткоживущей цезий-стронциевой фракции из ВАО на ПО «Маяк» был разработан и тестируется экстрагент на основе раствора краун-эфиров ДЦГ18К6 и ДБ21К7 в фторированном спирте теломере. Как, согласно предложенной в диссертационной работе методологии, появление в облучаемой системе второго КЭ, ДБ21К7, может влиять на радиационно-химическую стойкость ДЦГ18К6? Преобладание каких процессов следует ожидать во фторированном спирте – усиление деструкции краун-эфиров (как в воде и октаноле) или их защиту фторированным спиртом?

Вместе с тем следует отметить, что высказанные замечания не снижают общей высокой оценки диссертации, представляющей собой законченное, глубокое фундаментальное исследование.

В заключении можно сказать, что диссертация Нестерова С.В. может быть охарактеризована как научно-квалификационная работа, в которой достигнут значительный прогресс в развитии радиационной химии краун-эфиров и многокомпонентных экстракционных систем на их основе и понимании процессов, протекающих на физико-химической и химической стадиях радиолиза.

На основе полученного соискателем обширного фактического материала разработаны практические и теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области радиохимии, радиационной и физической химии многокомпонентных макроциклических систем на основе краун-эфиров, перспективных для использования в водных процессах переработки ОЯТ и РАО.

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, а ее автор - **Сергей Владимирович Нестеров** - заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.13 Радиохимия.

Главный научный сотрудник АО «ВНИИНМ»,
д.х.н. по специальности 02.00.14-Радиохимия

А.В. Ананьев

26.08.2076