

**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**

Актуальность избранной темы.

Диссертационная работа Герасимова Михаила Алексеевича посвящена решению актуальной задачи современной радиохимии — созданию высокоэффективных экстракционных методов фракционирования высокоактивных отходов (ВАО) переработки облученного ядерного топлива. Целью данной работы являлось установление целесообразности модификации состава органической фазы, а именно, замены растворителя или добавления гидрофобных соединений (на примере хлорированного дикарболлида кобальта и ионных жидкостей) в экстракционных системах на основе N,O-донорных экстрагентов для разделения Am(III), Cm(III) и Ln(III), что расширяет возможность их применения в радиохимической практике. Модификация органической фазы позволяет повысить эффективность экстракции и селективность разделения трехвалентных f-элементов, улучшить фазовую устойчивость системы.

Научная новизна результатов.

Впервые установлено влияние ионной жидкости как растворителя на коэффициенты распределения и коэффициенты разделения An(III) и Ln(III) N,O-донорными экстрагентами на основе бипиридина и фенантролина.

Впервые показано, что добавка ионной жидкости C₄mimNTf₂ к раствору N,N'-диэтил-N,N'-бис(4-этилфенил)-диамида 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты в F-3 приводит к увеличению эффективности извлечения Am(III), Cm(III) и Ln(III).

Впервые установлены кристаллические структуры комплексных соединений Eu(III) и Nd(III) с перхлорат-анионом для диаминов 1,10-

фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты и 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты с различной стехиометрией.

Впервые установлено, что ХДК^- и NTf_2^- являются внешнесферными анионами в комплексных соединениях N,O-донорных лигандов с f-элементами со стехиометрией 1:2 (металл:лиганд).

Достоверность научных положений и выводов работы.

Диссертация выполнена на высоком экспериментальном уровне, с использованием современных приборов. Полученные данные воспроизводимы, подтверждены различными физико-химическими методами и не противоречат литературным данным. Работа демонстрирует значительный личный вклад автора в постановку задач, проведение большого количества сложных и разнообразных экспериментов, интерпретацию результатов и подготовку публикаций.

Практическая значимость исследования связана с возможностью применения разработанных подходов модификации экстракционных систем в технологиях фракционирования ВАО. Полученные результаты могут быть использованы для разработки усовершенствованных процессов разделения минорных актинидов и лантаноидов, что соответствует современным задачам радиохимии.

Соответствие паспорту специальности 1.4.13 «Радиохимия» не вызывает сомнений: в работе исследованы комплексные соединения радиоактивных элементов, их строение и свойства, процессы экстракции и разделения, а также вопросы обращения с радиоактивными отходами.

Подтверждение опубликованных результатов диссертации в научной печати. Работа апробирована на многочисленных конференциях различного уровня, включая международные, и нашла отражение в трех

статьях, опубликованных в рецензируемых журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus.

Структура и содержание диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы, включающей 150 наименований, и приложения. Работа изложена на 128 страницах, содержит 56 рисунков, 29 таблиц и приложение.

Автореферат достаточно полно и адекватно отражает содержание диссертации.

Автором проведено очень большое количество разнообразных экспериментов и получен огромный объем новых данных о взаимодействиях f -элементов с диамидными экстрагентами, ионными жидкостями, хлорированным дикарболлидом кобальта (ХДК) и о структуре образующихся сольватов – их хватило бы на две диссертации.

В диссертационной работе сформулировано 4 защищаемых положения, констатирующих основные результаты, полученные автором. Все защищаемые положения обоснованы, и достоверность полученных Герасимовым М.А. результатов не вызывает сомнений.

По работе имеется ряд вопросов и замечаний, в основном связанных с недостаточно глубокой проработкой большого объема полученных экспериментальных данных.

1. В литературном обзоре рассмотрены сразу три очень сложные экстракционные системы: диамидные экстрагенты, ионные жидкости и ХДК. В результате про систему с ХДК получилось кратко и неправильно (см. стр. 36 диссертации). UNEX-процесс разрабатывался для Айдахской лаборатории (США) и на ПО «Маяк» не использовался. А 1600 кубометров ВАО на ПО «Маяк» было переработано по ХДК-

технологии смесью ХДК и Словафола-909 в Ф-3. В статье М.В. Логунова [70] это написано.

2. Не очень понятно, какие аддукты автор планировал обнаружить в спектре ESI, полученном после контакта органической фазы, состоящей из ИЖ и Et-HexPh-DAPhenCl с раствором 3М HNO_3 (Рисунок 17)? В качестве растворителя при снятии масс-спектров использовался высокополярный ацетонитрил, в котором соли полностью диссоциируют с образованием имидазольного катиона и бис(трифторметилсульфонил)имидного (трифлимидного) аниона, которые в спектрах и наблюдаются.
3. Очень интересные результаты получены при изучении монокристаллов комплексов диамидных экстрагентов с перхлоратом европия. Автор честно признается, что кристаллы с ХДК и трифлимидом не получились, а перхлорат является их близким аналогом – таким же слабокоординирующим анионом. Результаты были бы значительно более ценными, если бы и в экстракционных экспериментах использовался перхлорат метилимидазолия – типичная ионная жидкость, растворимая в Ф-3.
4. Автор утверждает, что в смесях диамидного экстрагента со слабокоординирующим анионом сольватные числа Am и Eu приблизительно равны 2, что связано с преимущественным образованием комплексов состава $[\text{ML}_2(\text{NO}_3)_2]^+$ или $[\text{ML}_2(\text{NO}_3)]^+$ (стр. 95). А есть ли экспериментальные данные, подтверждающие наличие нитрата в таких сольватах? Ведь автор ранее показал (стр. 71), что в дисольватах неодима все три аниона перхлората расположены во внешней сфере. Логично предположить, что и с другими слабокоординирующими анионами будут образовываться аналогичные сольваты.
5. Не очень понятна цель включения в диссертацию раздела 3.3. «Расчет модельного противоточного каскада по экстракции f -элементов Et-

EtPhDABiPy с гидрофобными добавками». Если рассчитывается противоточный каскад, то нужно привести состав исходного раствора, для которого проводилось моделирование. В реальных ВАО концентрация РЗЭ достаточно высокая (несколько г/л), и в противоточном каскаде экстрагент будет насыщаться европием, что существенно повлияет и на эффективность экстракции, и на селективность разделения РЗЭ/ТПЭ. Из текста раздела 3.3 непонятно, учитывался ли эффект насыщения экстрагента европием? Кроме того, в составе ВАО есть цезий, который прекрасно экстрагируется ХДК. А как планируется осуществлять реэкстракцию? Из данных таблицы 19 следует, что даже 8 М азотная кислота не реэкстрагирует америций в присутствии ИЖ. А реэкстракция цезия из 0,25 М растворов ХДК в Ф-3 - еще более сложная задача.

6. Следует отметить очень большое количество ошибок, неоднозначных и непонятных формулировок в тексте диссертации, в отличие от хорошо написанного автореферата. Что, например, автор хотел сказать фразой (стр. 56): «Альтернативой реэкстракции является отгонка растворителя, что также не представляется возможным для ИЖ, так как они плавятся при более высоких температурах».

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют научной и квалификационной 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:

доктор химических наук,

старший научный сотрудник,

ученый секретарь - начальник отдела ученого секретаря

Акционерное общество «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»,

Смирнов Игорь Валентинович

19.11.2025