

**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**

Диссертационная работа Герасимова Михаила Алексеевича направлена на разработку экстракционных систем для переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ) с целью извлечения и выделения минорных актинидов, а именно америция(III), из рафината PUREX-процесса. **Целью** работы является установление целесообразности модификации состава органической фазы путем 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). **Актуальность** исследования не вызывает сомнений и определяется необходимостью усовершенствования разрабатываемых на данный момент экстракционных систем не только за счет поиска высокоселективного экстрагента, но и другими подходами: подбором эффективного растворителя или использованием синергетических смесей.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые

1. 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.
2. Показано, что добавка 0,25М ионной жидкости $C_4mimNTf_2$ в F-3 в случае N,N'-диэтил-N,N'-бис(4-этилфенил)-диамида 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты приводит к увеличению эффективности извлечения Am(III), Cm(III) и Ln(III).
3. 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.

4. 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).

Практическая значимость исследования заключается в возможности применения разработанных подходов модификации экстракционных систем в технологиях переработки ОЯТ. Полученные результаты могут быть использованы для усовершенствования процессов разделения минорных актинидов и лантаноидов, что соответствует современным задачам ядерной энергетики и радиохимической технологии.

Диссертационная работа Герасимова М.А. **соответствует паспорту специальности 1.4.13 «Радиохимия»: Соединения радиоактивных элементов. Синтез. Строение. Свойства. Экстракционные, сорбционные, электрохимические, хроматографические процессы разделения в радиохимии. Химия ядерного топлива. Научные основы радиохимической технологии и проблемы обращения с радиоактивными отходами.**

Достоверность полученных автором результатов не вызывает сомнений, что определяется использованием комплекса современных инструментальных методов. Статистическая значимость подтверждается высокой сходимостью результатов параллельных исследований. Работа апробирована на многочисленных конференциях различного уровня, включая международные, и нашла отражение в трех статьях в рецензируемых журналах, индексируемых в международных базах данных Web of science и Scopus.

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 и 29 таблиц.

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.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту, показана апробация работы и указан личный вклад автора.

В **литературном обзоре** описаны основные проблемы, связанные с обращением с высокоактивными отходами, и существующие подходы к их решению. Подробно рассмотрены исследования экстракционных систем на основе диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты и 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты в различных растворителях и обобщена информация о возможности использования CsХДК и ионных жидкостей как гидрофобных добавок в экстракционных системах на основе N,O-донорных экстрагентов.

В **экспериментальной части** приведены используемые реагенты и материалы, описаны методики проводимых экспериментов.

В **обсуждении результатов** приведены результаты исследования и их подробное обсуждение. Данная глава разделена на три раздела. По каждому разделу приведен краткий вывод о целесообразности использования каждого подхода в радиохимической практике. В первом разделе исследована возможность замены растворителя в экстракционной системе на основе N,N'-ди(пара-гексилфенил)-N,N'-диэтил-диамином 4,7-дихлор-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты. Определены основные экстракционные параметры (коэффициенты распределения и коэффициенты разделения) по

отношению к Am(III), Cm(III), Ln(III) и механизм экстракции в различных молекулярных и ионном растворителях. Рассмотрены структурные особенности комплексных соединений этого экстрагента с нитратами La(III), Eu(III), Nd(III) и Lu(III). Второй раздел посвящен двум гидрофобным добавкам – ионной жидкости C₄mimNTf₂ и CsXДК. Описаны экстракционные свойства систем на основе данных соединений в сочетании с диамидами 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты и 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты, а также установлен механизм комплексообразования в присутствии слабокоординирующих анионов. Показаны недостатки и преимущества каждой модифицированной экстракционной системы. Стоит отметить, что модификация экстракционных систем путем добавления небольшого количества ионной жидкости к растворителю F-3 рассмотрена впервые. Получены монокристаллы различных комплексных соединений в присутствии слабокоординирующих анионов. Также выявлен процесс, приводящий к ухудшению экстракционных характеристик системы в случае избытка липофильной добавки в органической фазе. Третий раздел содержит анализ перспектив использования каждой из гидрофобных добавок с диамидами 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты в технологической практике с точки зрения осуществления разделения в экстракционном противоточном каскаде. Показано, что применение слабокоординирующих анионов позволит снизить число необходимых ступеней для полного разделения An(III) и Ln(III).

Следует отметить, что диссертация написана на высоком научном уровне, отличается чёткой структурой, логикой изложения и высоким качеством экспериментальных данных.

По материалу диссертации есть несколько **вопросов и замечаний**:

1. Следует пояснить, чем обусловлен выбор соединения Et-HexPh-DAPhenCl при изучении влияния природы разбавителя на экстракционные

характеристики и объяснить различие в ряду разбавителей при экстракции микро- и макроколичеств Eu(III) из азотнокислых растворов.

2. Как можно объяснить более низкую растворимость комплексов Ln(III) в разбавителе F-3 по сравнению с нитробензолом.
3. Следует пояснить характер зависимости $D(\text{Ln})$ от его порядкового номера при экстракции исследованными реагентами.
4. Следовало бы высказать предположение о причинах экстремального характера зависимостей $D(\text{Eu})$, $D(\text{Am})$ от концентрации ИЖ и ХДК в F-3 при экстракции из азотнокислых растворов.
5. Следовало бы обсудить причины изменения величины синергетического эффекта в системах с ИЖ и ХДК в зависимости от структуры исследованных диамидов.
6. Утверждение об отсутствии взаимодействия экстрагента с ИЖ и ХДК в органической фазе при контакте с растворами HNO_3 противоречит предположениям автора об образовании ионных пар протонированного экстрагента и анионов NTf_2^- и ХДК^- .
7. При расчете числа теоретических ступеней экстракционного каскада следовало бы обратить внимание на заметный переход ИЖ в водную фазу.

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:

доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник

Государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипяна Российской академии наук, лаборатория
квантовых кристаллов

Туранов Александр Николаевич

1 декабря 2025 г.