

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Смирновой Анастасии Андреевны «Моделирование комплексообразования и радиоллиза экстрагентов для переработки отработавшего ядерного топлива на основе концепции локальной реакционной способности», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.13 Радиохимия

Диссертация Смирновой А.А. посвящена решению очень важной и актуальной проблемы – поиску и разработке экстракционных соединений, обладающих высокой радиолитической устойчивостью и повышенной избирательностью к f-элементам, в процессах их разделения при переработке отработанного ядерного топлива (ОЯТ). Решение данной проблемы, позволит усовершенствовать существующие технологии и предложить более эффективные методы переработки ОЯТ различного химического состава.

Целью диссертационной работы является разработка единого подхода к прогнозированию радиолитической устойчивости экстрагентов и их эффективности в процессе переработки ОЯТ на основе квантово-химических расчетов.

Для достижения указанной цели был выполнен целый комплекс экспериментальных физико-химических, а также теоретических исследований, в результате выполнения которых были получены следующие результаты:

- предложен новый подход к анализу связи металл-лиганд на основе зарядов атомов, подвижности электронной плотности и индексов реакционной способности;
- разработана модель, позволяющая количественно оценивать радиолитическую устойчивость органических соединений и определять основные продукты радиоллиза, используя в качестве начальных данных только 2D структурные формулы исследуемых молекул;
- впервые объяснено повышение радиолитической устойчивости дигликольамидов при их метилировании за счет снижения стерической доступности эфирной связи для атакующих частиц;
- показано, что учет конформационной подвижности молекулы позволяет верно определять реакционную способность идентичных сайтов в молекуле и глобальные минимумы в геометрии комплексов;
- показано, что DFT, D4 RIJCOSX TPSSH/def2-TZVP метод расчета позволяет моделировать как спектры УФ-видимого диапазона, так и XANES-спектры органических экстрагентов и их комплексов с лантаноидами. Данный подход позволяет одновременно моделировать электронное строение верхних и нижних электронных уровней таких систем.

Все полученные результаты свидетельствует о соответствии представленной диссертации критериям научной новизны и практической значимости, достоверность полученных результатов сомнений не вызывает.

*По автореферату имеются следующие вопросы и замечания:*

1. Соответствуют ли значения накопленных доз (рис. 1), дозам, которым экстрагенты подвергаются при переработки реальных ОЯТ?
2. Использовались ли по мимо ВЭЖХ-МС, другие методы для качественного и количественного анализа продуктов деструкции экстрагентов и их самих в ходе проверки радиолитической устойчивости? Почему, для решения проблемы идентификации молекул после радиолиза не использовали, например жидкостный ЯМР, гельпроникающая хроматография и др.?
3. Автор пишет, что при оценке радиолитической устойчивости было сгенерировано достаточно большое число конформаций молекулы. Однако, не ясно для каких по составу жидких сред и для какого состояния экстрагента по отношению к разделяемому элементу (связанному или свободному)?
4. Чем обоснован выбор радикальных заместителей фенантролиновых лигандов, представленных в третьей главе?

Тем не менее, указанные вопросы и замечания носят не принципиальный характер и не снижают высокой значимости диссертационной работы Смирновой Анастасии Андреевны, которая выполнена на высоком научном и экспериментальном уровне с использованием целого ряда современных физико-химических методов анализа.

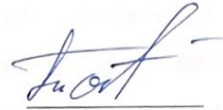
Считаю, что диссертационная работа «Моделирование комплексообразования и радиолиза экстрагентов для переработки отработавшего ядерного топлива на основе концепции локальной реакционной способности» соответствует требованиям, пункта 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Смирнова Анастасия Андреевна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.13 Радиохимия.

Токарь Эдуард Анатольевич, кандидат химических наук (специальность 1.4.4. – Физическая химия (химические науки) и 1.5.15. – Экология (химические науки), научный сотрудник лаборатории функциональных и электрохимическиактивных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)

690022. г. Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159, ИХ ДВО РАН  
<http://www.ich.dvo.ru/>

E-mail: [d.edd@mail.ru](mailto:d.edd@mail.ru), тел.: +7(914)7948572

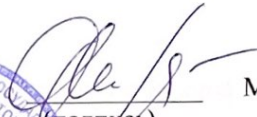
«21» ноября 2022 года



(подпись)

Токар' Э.А.

Подпись Токаря Эдуарда Анатольевича заверяю:  
Зам. директора по научной работе,  
ученый секретарь ИХ ДВО РАН, к.х.н.



(подпись)

Маринин Д.В.