

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Смирновой Анастасии Андреевны
на тему: «Моделирование комплексообразования и радиолиза
экстрагентов для переработки отработавшего ядерного топлива на основе
концепции локальной реакционной способности»
по специальности 1.4.13 – «Радиохимия»

Рост мирового энергопотребления на фоне истощения запасов всех видов ископаемого топлива делает производство энергии на основе экологически безопасных, надежных и экономически приемлемых методов важнейшей стратегической задачей, решение которой в конечном счете определяет темпы развития цивилизации. Роль ядерной энергетики как одного из основных способов производства энергии в мире неуклонно растет. Главным ограничением ее развития сейчас являются проблемы, связанные с возникновением большого количества высокорadioактивных отходов. Разработка экологически безопасных методов и технологий переработки, утилизации и захоронения высокорadioактивных отходов является одной из главных задач, над решением которой работают десятки коллективов ученых и инженеров разных стран. Эта задача особенно актуальна для нашей страны, т.к. в России сосредоточено более половины высокорadioактивных отходов, имеющихся в мире.

Единственной технологией переработки отработавшего ядерного топлива в настоящее время является ПУРЕКС-процесс. Одной из ключевых технологических задач при таком подходе является выделение и разделение америция(III), кюрия(III) и лантаноидов(III). Основным промышленным подходом по выделению металлов является жидкость-жидкостная экстракция с использованием органических лигандов. Разработка высокоселективных экстрагентов – ключевое направление в решении этой сложной задачи. Работы

в этом направлении активно проводятся в течение последних 60 лет, но до сих пор не создано ни одной промышленной технологии разделения минорных актинидов и лантанидов. Сложность разделения актинидов с лантанидами обусловлена исключительной близостью их химических свойств. Разработка высокоселективных экстрагентов – ключевое направление в решении этой сложной задачи.

Исходя из этого разработка универсального подхода к прогнозированию радиолитической устойчивости экстрагентов и их эффективности в процессе переработки отработавшего ядерного топлива на основе методов моделирования, несомненно, является научно значимой и актуальной задачей.

Достоверность полученных результатов подтверждается применением широкого набора современных физико-химических методов, а все теоретические модели, предложенные в данной работе, прошли апробацию на экспериментальных данных, взятых из литературы или полученных при участии автора работы.

При этом новизна работы определяется не столько синтезом и характеристикой новых комплексов европия, а предложенной количественной оценкой радиолитической устойчивости соединений на основе только структурной формулы молекулы.

С практической точки зрения полученные автором результаты могут быть востребованы для направленного дизайна новых материалов.

Диссертация построена традиционным образом. Она включает в себя введение, литературный обзор, экспериментальную часть, главу, посвященную обсуждению полученных результатов, выводов, список литературы и приложения. Диссертация изложена на 130 страницах, включая 15 таблиц и 64 рисунка, список литературы содержит 178 наименований. Важно отметить, что смысловая часть диссертации полностью основана на

работах автора, опубликованных в релевантных и высокорейтинговых периодических изданиях.

Диссертационная работа Смирновой А. А. прошла необходимую апробацию в научном сообществе. Всего по теме диссертации опубликовано 4 статьи, а также сделано 11 конференционных докладов.

В результате проведенного анализа текста диссертации и публикаций Смирновой А.А. можно ответственно заявить, что **цель работы, сформулированная в постановочной части, автором достигнута, а сопутствующие ей задачи выполнены.** Представленные в работе **научные положения, выводы и рекомендации** являются обоснованными и базируются на тщательных экспериментальных данных, обобщениях собственного материала и данных, имеющихся в литературе.

Существенные замечания к работе отсутствуют, хотя имеется ряд вопросов:

1) По всему тексту диссертации автор активно использует понятие ковалентности. Хотелось бы понять, что именно в данной работе понимается под ковалентностью и как ее наличие и величину автор считает необходимым оценивать?

2) При теоретическом моделировании радиолиза не понятно почему нельзя рассчитывать энергии диссоциации связей, как это, например сделано в работе (*Dalton Trans.*, 2018,47, 251-263). Что касается предложенной авторской методики, то у меня вызывает она ряд вопросов, а именно:

А) непонятно насколько корректно проводить расчеты аниона и катиона без оптимизации?

В) корректно ли проводит оценку влияния растворителя без оптимизации, учитывая, что полярные связи могут существенно меняться в полярной среде;

С) вызывает удивление, что для наклона кривой как для рис. 42 и 43 была использована всего одна точка для высоких значений CRD. В результате для подобного выбора точек, полученный наклон не имеет особого смысла,

D) Не понятно, каким образом, проводились исследования для ацетилацетона. Какие конформации учитывали, для какого таутомера проводили расчет? Учитывали ли неспецифическую сольватацию?

E) По какой причине не была оценена радиологическая устойчивость для фенантралиновым лигандов L1-H, L1-Cl, L2-H, L2-Cl, L2-CN описанных в разделе диссертации.?

3) Проведенный анализ в рамках теории Р.Ф. Байдера выполнен в странной манере. Непонятно почему все параметры приведены только для связей с атомами азота, а с кислородами амидных групп не приведены. Вообще сравнение бидентатных и тетрадентатных лигандов, честно говоря, выглядит странно, очевидно, что эти лиганды распадаются на две группы. В работе почему-то нет зарядов, полученных интегрированием атомных бассейнов. Странно, что диссертант не попробовал сравнить прочность взаимодействий Eu-O и Eu-N в терминах плотности потенциальной энергии.

4) Очень смешная ошибка наблюдается на странице 64. Вообще то объемы можно определить куда точнее, в той же модели Хиршфельд, а можно просто умножить число неводородных атомов примерно на 18А. И этот объем будет куда реалистичнее, чем цифры, полученные для какой-то одной конформации. Но главное, что автор забыл, что L это диаметр и ошибся в 8 раз, а в реальности (см. выше) еще больше.

5) Я, к сожалению, не нашел параметр $d_{q_{аром}}$ в таблице. При этом я хочу отметить, что комплексы L1 и L2 очевидно отличаются числом связанных с ионом металла атомами и, как результат средней длиной связи Eu-N, а, следовательно, наблюдаемые вариации зарядов есть проявление различия прочности связи Eu-N. Другим словами найденная корреляция явно показывает не ту информацию, которую исследователи хотели найти.

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 паспорту 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, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Смирнова Анастасия Андреевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.13 – «Радиохимия».

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор кафедры физической химии

Химического факультета МГУ, профессор РАН

Лысенко Константин Александрович

Лысенко



«07» декабря 2022 г.

Контактные данные:

тел.: 7(916)4756535, e-mail: klyssenko@gmail.com

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:
02.00.04 – Физическая химия

Адрес места работы: 119991, Российская Федерация, г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3 ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», Химический факультет