

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

Диссертационная работа Анастасии Андреевны Смирновой посвящена развитию технологии экстракционного разделения радионуклидов в составе отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) путем рационального поиска эффективных лигандов-комплексообразователей, обладающих требуемым набором свойств (способность к селективному связыванию с определенными радионуклидами, высокая радиолитическая стабильность и др.). В работе исследована обширная серия из 16 различных лигандов Р,N,O-донорного типа; для 5 лигандов бипиридин-фенантролинового ряда впервые получены и исследованы координационные соединения с нитратом европия(III). Европий выбран в качестве кристаллохимического аналога актиноидов, присутствующих в ОЯТ.

В качестве основного метода в рамках диссертационной работы используются квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности, результаты которых конвертируются в предсказание химических свойств лигандов и комплексов на основе концепции локальной реакционной способности. Результаты теоретического моделирования дополнены экспериментальными исследованиями механизмов радиоллиза лигандов, анализом природы химического связывания в комплексах с использованием рентгеноабсорбционной спектроскопии как в жесткой (на L<sub>3</sub>-крае европия), так и в мягкой (на K-крае азота) частях рентгеновского спектра. Методология, развитая в диссертационной работе, характеризуется новизной и оригинальностью. Сама тематика работы, безусловно, актуальна ввиду

возрастающей роли атомной энергетики в современном мире и острой необходимости решения проблемы безопасного хранения ОЯТ, а также экологичного и эффективного извлечения из радиоактивных отходов ценных продуктов для повторного использования, в том числе для замыкания ядерного топливного цикла.

Диссертация построена традиционным образом. Она включает в себя введение (Глава 1); очень подробный литературный обзор (Глава 2); описывающий ключевые используемые сегодня экстракционные процессы по обращению с ОЯТ; экспериментальную часть с описанием теоретических и экспериментальных подходов, задействованных в работе (Глава 3); главу, посвященную обсуждению полученных результатов (Глава 4); выводы (Глава 5); список литературы (Глава 6) и приложения (Глава 7). Основная глава 4 разбита на 4 подраздела, посвященные последовательному изложению результатов по радиолизу традиционных лигандов; поиску корреляций между экспериментально найденными закономерностями радиолиза и дескрипторами, получаемыми в квантово-химическом расчете; экспериментальному и теоретическому исследованию новых комплексов европия с лигандами на основе замещенных бипиридинов и фенантролинов. Особой похвалы заслуживает литературный обзор, написанный очень подробно, развернуто и систематично. Диссертанту и ее научному руководителю рекомендуется рассмотреть вопрос о потенциальной публикации литературного обзора в виде отдельной статьи.

Диссертация изложена на 130 страницах, включая 15 таблиц и 64 рисунка, список литературы содержит 178 наименований. Содержание диссертации в полной мере соответствует автореферату.

Диссертационная работа Смирновой А.А. прошла необходимую и достаточную апробацию в научном сообществе. Всего по теме диссертации опубликовано 4 статьи в высокорейтинговых профильных журналах, а также сделано 11 докладов на крупных тематических конференциях российского и международного уровня.

Несмотря на, в целом, положительное впечатление от диссертационной работы к ней имеется ряд замечаний.

- 1) Разделы основной Главы 4.1-4.4, безусловно, объединены общей темой, но выглядят достаточно разрозненно с точки зрения общей методологии. К одной части лигандов применяются одни экспериментальные и расчетные методы, к другой части – совершенно другие.
- 2) В Экспериментальной части в недостаточной степени отражены некоторые моменты проведенного исследования. Так, например, в разделе 4.3.4 в качестве результата диссертационного исследования приводятся данные по рентгеноструктурному анализу монокристаллов комплекса лиганда L2-CN с нитратом европия. Методика проведения рентгеноструктурного анализа совершенно не отражена в Главе 3. Аналогично, в Экспериментальной части не упомянуты измерения спектров в УФ-видимой области, а также не описана методика спектрофотометрического определения констант связывания металл-лиганд в исследованных комплексах. В разделе 3.3 в качестве растворителя, использованного для синтеза комплексов, упоминается метиламин, что достаточно странно, поскольку данное соединение является газом при нормальных условиях. В разделе 3.4 Экспериментальной части утверждается, что спектры EXAFS на L<sub>3</sub>-крае европия измерялись (по крайней мере, готовились образцы для этого) не только для комплексов европия, но и для порошков лигандов, что так же выглядит странно ввиду ожидаемого отсутствия полезного сигнала. При этом нет четкого указания, для каких образцов измерялись спектры NEXAFS на K-крае кислорода. Отсутствие цветовой схемы на Рис. 60 также не позволяет понять, какой спектр к какому соединению относится.
- 3) Несколько упрощенно в диссертационной работе изложены факторы, влияющие на радиолитическую стабильность лигандов и комплексов

на их основе. В качестве единственного критерия радиолитической неустойчивости молекулы берется низкий порядок определенных химических связей. При этом упускаются такие факторы, как комбинаторная вырожденность связей (количество химически эквивалентных связей), возможность образования в качестве интермедиатов устойчивых радикалов или формирование стабильных частиц ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ) в качестве продуктов радиолиза, что, как правило, повышает вероятность протекания радиационно-индуцированной реакции именно по этому пути. Кроме того, в разделе 4.1 диссертационной работы радиолиз лигандов исследуется в модельных условиях, очень далеких от реальных, протекающих в высокоактивных отходах. Присутствие распадающихся радионуклидов непосредственно в составе молекулы комплекса может оказывать на лиганд очень локализованное воздействие в случае генерации  $\alpha$ - или  $\beta$ -излучения. Ионы тяжелых металлов на несколько порядков интенсивнее поглощают  $\gamma$ -излучение, генерируя каскад вторичных процессов. Таким образом, вывод о том, что первичной стадией радиолиза всегда является радикальный разрыв химических связей в молекулах растворителя, ввиду их концентрационного преобладания, не выглядит полностью убедительным. Было бы полезно распространить методологию исследования радиолитической стабильности из раздела 4.1 на новые лиганды и европиевые комплексы на их основе из раздела 4.3. Это бы повысило целостность работы, а сопоставление характеристик радиолиза лиганд-комплекс позволило бы получить дополнительную информацию о возможных механизмах задействованных процессов.

4) В таблице 11 и на рисунке 46 приведены данные для пары Am/Eu, а в соответствующих разделах описывающего текста речь идет о паре Am/Cm.

- 5) В таблицах с результатами анализа спектров EXAFS (Таблицы 13, П1) приводятся лишь значения межатомных расстояний (причем без указания единицы измерения Å), при этом ни другие уточняемые параметры (например, параметры Дебая-Валлера), ни значения R-факторов качества уточнения не приводятся.
- 6) В тексте диссертации встречаются опечатки, причем даже в названиях химических соединений. Например, СМРО расшифрован как карбамоилметилфосфин, а не карбамоилметилфосфиноксид; другие названия химических соединений с опечатками: гликолиевая кислота, гексогидрат, тетроуксусная кислота, неокупраин. В формулировке пятого основного результата вместо ацетилацетона упомянут ацетонитрил.
- 7) В качестве символа разделителя десятичных разрядов по всему тексту диссертации используется то запятая, то точка.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертантом собран объемный экспериментальный материал, получены объективные новые результаты, важные для практических применений в части совершенствования технологий экстракционного разделения радионуклидов. Диссертация полностью 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 искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.13 – «Радиохимия».

Официальный оппонент:

Доктор физико-математических наук,

Заместитель директора по научной работе, Центр коллективного пользования «Сибирский кольцевой источник фотонов» Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ЦКП «СКИФ»)

Зубавичус Ян Витаутасович

  
7.11.2022

Контактные данные:

тел.: +7(913)2014144, e-mail: ya.v.zubavichus@srf-skif.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

01.04.01 – Приборы и методы экспериментальной физики

Адрес места работы:


630559, Новосибирская область, р.п. Кольцово, Никольский пр., 1

Центр коллективного пользования «Сибирский кольцевой источник фотонов» Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ЦКП «СКИФ») Тел.: 7(383)2868778; e-mail: skif@srf-skif.ru

Подпись сотрудника ЦКП «СКИФ» Зубавичуса Я.В. удостоверяю:

Директор ЦКП «СКИФ», д.ф.-м.н., чл.-корр. РАН



  
Е.Б. Левичев  
7.11.2022