

Отзыв на автореферат

диссертации Караван Марии Дмитриевны «Функционализированные каликсарены: структура, экстракционные свойства и применение для фракционирования высокоактивных отходов», представленной на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.13 – «Радиохимия»

Основной целью диссертации Караван Марии Дмитриевны является разработка физико-химических основ процессов экстракции актинидов и долгоживущих продуктов деления из кислотных и карбонатно-щелочных сред с использованием каликсаренов. Актуальность поставленной цели определяется, прежде всего, вопросами, связанными с дальнейшим развитием экстракционных технологий обращения с ОЯТ и ВАО. Один из возможных вариантов обращения с радиоактивными отходами, как кислыми, так и щелочными ВАО, является экстракционное фракционирование. Фракционирование наиболее перспективно, для уже накопленных щелочных ВАО с высоким содержанием солей нерадиоактивных элементов.

В автореферате диссертации представлен экспериментальный материал, полученный и проанализированный при последовательном изучении свойств новых функционализированных каликсаренов, представлявших интерес в качестве макроциклических лигандов для извлечения радионуклидов из различных сред.

К основным направлениям исследования следует отнести изучение вопросов комплексообразования f -элементов с каликсаренами, включающее расчёт стехиометрии комплексов и выявление движущих сил процесса; изучение корреляций между экстракционными свойствами различных типов новых функционализированных каликсаренов и особенностями их структуры (механизмы формирования сольватов, изучение мицеллообразования в растворах каликсаренов, и их влияния на эффективность экстракции радионуклидов), а также разработку и экспериментальную проверку методов извлечения радионуклидов из реальных ВАО ФГУП ПО «Маяк» с помощью изученных каликсаренов.

Научная новизна работы определяется тем, что автором впервые определены термодинамические характеристики процесса комплексообразования, константы устойчивости образующихся комплексов, а также их стехиометрия, для каликсаренов, содержащих фосфиноксидные группы в верхнем или нижнем ободе, а также каликсарен-дифосфонатов; впервые получены значения коэффициентов распределения радионуклидов и состав сольватов, образующихся при экстракции актинидов и продуктов деления каликс- и тиакаликсаренами из азотнокислых сред, а также при экстракции актинидов и цезия из карбонатно-щелочных сред с помощью тиакаликсаренов и гидроксикаликсаренов. Автором установлены взаимосвязи между структурой каликсаренов и их экстракционными свойствами по отношению к редкоземельным элементам, актинидам, цезию и технецию. Несомненная новизна заключается в обнаружении способности фосфорилированных каликс[4]аренов и гидроксикаликс[6,8]аренов образовывать мицеллы и в установлении корреляции

между размерами образующихся мицелл и эффективностью экстракции радионуклидов.

Содержание автореферата даёт основания считать диссертационную работу оригинальным исследованием, во многом расширяющим представления об экстракционной и комплексообразующей способности каликсаренов применительно к вопросам извлечения радионуклидов как из кислых, так и из карбонатно-щелочных сред.

Автором проделан достаточный объём экспериментальной работы в части разработки физико-химических основ процессов экстракции актинидов и долгоживущих продуктов деления из кислотных и карбонатно-щелочных сред с использованием каликсаренов.

Практическая значимость работы заключается в том, что из широкого ряда новых соединений с различными структурными особенностями автору удалось выбрать классы функционализированных каликсаренов для экстракционного и осадительного выделения РЗЭ, актинидов и некоторых осколочных элементов из азотнокислых сред (фосфорилированные каликсарены). Наибольший интерес с практической точки зрения представляют результаты проверки предлагаемых автором методов извлечения радионуклидов: метода выделения и концентрирования радионуклидов в аналитических целях из азотнокислых сред с помощью водорастворимых каликсаренфосфиноксидов (мицеллярная экстракция), а также методов экстракционного выделения радионуклидов из азотнокислых ВАО (с помощью фосфорилированных каликс[4]аренов).

Работа оформлена в соответствии с требованиями, предъявляемыми к докторским диссертациям. Автореферат корректно отражает содержание диссертации.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 17 статьях в изданиях, входящих в перечень рецензируемых научных изданий ВАК, и 20 тезисах докладов на российских и международных конференциях.

Степень достоверности полученных результатов подтверждается использованием сертифицированного оборудования, систематическим характером полученных экспериментальных данных и хорошей их воспроизводимостью в условиях использования различного оборудования.

К недостаткам следует отнести, то что сформулированные по результатам работы выводы не позволяют судить о достижении автором поставленных целей, так как информация о решенных задачах, о научной новизне, о положениях, выносимых на защиту, в выводах отсутствует. Вся эта информация присутствует в автореферате, и поэтому отмеченные недостатки не снижают ценности работы и её значения для науки и техники.

Представленная диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне. По своей актуальности, научной новизне, объёму выполненных исследований и практической значимости полученных результатов диссертация «Функционализированные каликсарены: структура, экстракционные свойства и

применение для фракционирования высокоактивных отходов» соответствует критериям и требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным в пп. 9 - 14 Постановления Правительства России «О порядке присуждения учёных степеней» от 24.09.2013 года № 842 (вместе с «Положением о присуждении учёных степеней»), (в текущей редакции), а её автор, Караван Мария Дмитриевна, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.13 – «Радиохимия».

Рецензент:

Шадрин Андрей Юрьевич

доктор химических наук

старший научный сотрудник

заместитель директора - директор направления радиохимии

частное учреждение по обеспечению научного развития атомной отрасли

«Наука и инновации»

119017, г. Москва ул. Большая Ордынка д.44/4, 2 этаж

www.naukarosatom.ru

119017, г. Москва, ул. Большая Ордынка, д. 24, этаж 8, каб. 820

anyshadrin@rosatom.ru

+79268359536

Я, Шадрин Андрей Юрьевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

«11» марта 2024 г.

(подпись)

Подпись автора отзыва заверяю директор частного учреждения по обеспечению научного развития атомной отрасли «Наука и инновации» Голубев Александр Александрович

«11» марта 2024 г.

(подпись)

