

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»

Среди известных макроциклических соединений многообещающими с точки зрения применения в процессах экстракционного фракционирования радиоактивных отходов являются каликсарены – продукты циклической конденсации фенолов с формальдегидом. Большим преимуществом этих структур является устойчивость к радиолизу и способность образовывать комплексы с рядом катионов металлов. Переход от известных моно-, би и полифункциональных лигандов к трёхмерным структурам, в которых ключевая роль в повышении эффективности выделения катионов металлов принадлежит каликсареновой платформе, позволил бы рассмотреть проблему синтеза подходящих экстрагентов с новой стороны.

Целью представленной работы является разработка физико-химических основ процессов экстракции актинидов и долгоживущих продуктов деления из кислотных и карбонатно-щелочных сред с использованием каликсаренов. Актуальность работы обусловлена, прежде всего, необходимостью поиска новых, эффективных и избирательных экстрагентов радионуклидов, позволяющих извлекать РЗЭ, актиниды и продукты деления из азотнокислых, а также из карбонатно-щелочных сред.

Работа сфокусирована на решении, прежде всего, химических задач, связанных с установлением механизмов и основных закономерностей выделения радионуклидов.

Главные результаты диссертационного исследования отражены в семи защищаемых положениях, которые ясно сформулированы и подкреплены большим объёмом высококачественных аналитических данных. Материалы диссертации опубликованы в 17 статьях из перечня изданий, рекомендованных ВАК РФ, а также представлены на российских и международных конференциях.

Научная новизна работы не вызывает сомнений, поскольку подавляющая часть изучаемых лигандов представляют собой совершенно новые, впервые синтезированные соединения, для которых были получены массивы экспериментальных данных по комплексообразующей способности в гомогенных средах (метанол или ацетонитрил) и экстракционной способности в процессах классической жидкостной, а также мицеллярной экстракции в азотнокислых и карбонатно-щелочных средах. При этом автором проведён систематический анализ возможных корреляций «структура – свойство» и показано, что в процессах

экстракции на эффективность извлечения радионуклидов оказывает структура каликсарена. Такой эффект наличия каликсареновой платформы, однако, не является неотъемлемым свойством любого из исследованных соединений, он наиболее выражен при экстракции трёхвалентных редкоземельных элементов и актинидов и отсутствует при экстракции технеция. Также экспериментально установлено, что расширение полости каликсарена путём введения в молекулу донорных атомов серы вместо метиленовых мостиков между ароматическими кольцами и, таким образом, переход от каликсарена к тиакаликсарену является критическим условием для увеличения экстракционной способности соединения по отношению к трёхвалентным редкоземельным элементам и актинидам только при стабилизации тиакаликсарена в конусной конформации. Таким образом, из всех изученных применительно к экстракции радионуклидов из азотнокислых сред наибольший интерес для дальнейшего использования, по мнению автора, представляют каликс[4]арены и тиакаликсарены с фосфиноксидными заместителями в верхнем ободе.

Для изучения экстракции цезия и актинидов из карбонатно-щелочных сред и выявления корреляций «структура - свойство» были выбраны пять групп гидроксикаликсаренов, функционализированных различными заместителями, оказывающими влияние, в том числе, и на растворимость этих лигандов в органических растворителях. Наиболее перспективными с точки зрения практического применения, по мнению автора, можно считать следующие лиганды:

1. гидроксикаликс[8]арен БН 6/2 («смешанное» производное, содержащее 6 повышающих экстракционную эффективность *трет*-бутильных групп и 2 повышающие растворимость лиганда в органических растворителях изононильные группы в верхнем ободе),

2. гидроксикаликс[6]арен ИН6 (содержащий 6 изо-нонильных групп в верхнем ободе).

Указанные соединения представляются перспективными для одновременного извлечения ^{241}Am и ^{137}Cs .

Для разделения редкоземельных и трансплутониевых элементов перспективными можно считать производные тиакаликс[4]аренов, продемонстрировавшие, в зависимости от используемого органического растворителя и pH водной фазы удовлетворительные значения коэффициентов разделения $\text{Am}/\text{Eu} > 40$ и $\text{Am}/\text{Cm} 3 - 8$.

Вышеуказанное, в том числе, подтверждает практическую значимость представленной работы: на основании проведённого анализа корреляций «структура – свойство» автором выбраны классы функционализированных каликсаренов для экстракционного и осадительного выделения редкоземельных

элементов, актинидов и некоторых осколочных элементов из азотнокислых сред, а также для разделения редкоземельных элементов и актинидов в карбонатно-щелочных средах и совместного извлечения актинидов и цезия из карбонатно-щелочных сред. Более того, анализ структурных особенностей изученных соединений можно рассматривать в качестве предсказательной базы для создания новых экстрагентов с лучшими экстракционными характеристиками.

Важной частью работы является и проверка на реальных объектах предложенных автором методов выделения радионуклидов. Аналитическое применение водорастворимых каликсаренфосфиноксидов автор видит в использовании метода мицеллярной экстракции с последующим выделением радионуклидов из мицеллизированной фазы ультразвуковым разрушением мицелл в растворе и электрохимическим осаждением радионуклида на металлическую мишень. Промышленным вариантом применения каликсаренов, в частности - функционализированных гидроксикаликс[6,8]аренов (БН 6/2 и ИН6) может быть экстракционное выделение актинидов и цезия из щелочных ВАО ПО «Маяк».

Вместе с тем, по тексту автореферата следует сделать некоторые замечания:

1. В автореферате используются две системы нумерации исследуемых соединений: цифровая и буквенно-цифровая (например, С2, С86, БН6/2 ИН6 и т.д.). Последние обозначения взяты из опубликованных статей, но в диссертации предпочтительна сквозная нумерация соединений.
2. Значительная часть рисунков очень плохого качества и практически не читаемы. Диаграммы взяты не из соответствующего редактора, а скопированы из каких-то материалов с низким разрешением. Это относится и ко многим формулам.
3. Интерпретация значений энтропии комплексообразования представляет крайне сложную задачу, требующую знание структуры комплексов (не только стехиометрии!). В частности, сколько молекул растворителя остается у центрального катиона, у лиганда и т.д. В связи с этим приведенные рассуждения о причинах влияния растворителя на энтропию комплексообразования являются достаточно поверхностными. Более того, с заявлением, что метанол более сильно сольватирующий растворитель для катиона европия (с. 13), чем ацетонитрил, трудно согласиться, поскольку, известно, что он вытесняет молекулы воды и спирта из первой координационной сферы катионов РЗЭ в смешанных средах за счет большего дипольного момента (при приблизительно одинаковых значениях донорных чисел рассматриваемых растворителей).

В целом, приведённые замечания не влияют на общее хорошее впечатление от работы. Текст соответствует основному содержанию диссертации, работа

является оригинальным исследованием, выполненным на высоком научном уровне.

Из знакомства с авторефератом можно сделать вывод, что диссертационная работа Караван М.Д. «Функционализированные каликсарены: структура, экстракционные свойства и применение для фракционирования высокоактивных отходов» по своему объему, актуальности и практической значимости представляет собой самостоятельную научно-квалификационную работу, соответствующую критериям и требованиям, предъявляемым к докторским 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 заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.13 – «Радиохимия».

Рецензент:

Антипин Игорь Сергеевич

доктор химических наук, член-корреспондент РАН, профессор кафедры органической и медицинской химии Казанского (Приволжского) университета

Адрес места работы:

420111, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 1/29

Казанский (Приволжский) федеральный университет,

Химический институт им. А.М. Бутлерова,

кафедра органической и медицинской химии

<https://kpfu.ru/chemistry>

Тел.: 7 (843) 2337463; e-mail: Igor.Antipin@kpfu.ru

Я, Антипин Игорь Сергеевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

«18» марта 2024 г.

(подпись)

