

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»

Диссертационная работа Караван М.Д. посвящена разработке физико-химических основ процессов экстракции актинидов и долгоживущих продуктов деления из кислотных и карбонатно-щелочных сред с использованием каликсаренов. Это связано с актуальностью совершенствования методов фракционирования высокоактивных отходов, образующихся при переработке ОЯТ, как в классической схеме азотнокислого PUREX-процесса, так и во варианте переработки уранового и уран-плутониевого оксидного ОЯТ в карбонатных средах. Основной химической задачей исследований в области экстракционного извлечения радионуклидов является установление механизмов их выделения и основных закономерностей, характерных как для конкретных экстрагентов, так и для групп соединений со схожими структурными особенностями.

В качестве одного из вариантов повышения эффективности и избирательности уже известных в практике экстрагентов (моно- и бидентатных лигандов) рассматривается переход к макроциклическим соединениям, структура которых может быть модифицирована введением различных функциональных групп. Удобной платформой для такой модификации представляются каликсарены. В связи с этим рассматриваемые в работе задачи являются, безусловно, актуальными.

Научная новизна диссертации обусловлена тем, что автором проведено систематическое исследование комплексообразующей и экстракционной способности новых соединений каликсаренового ряда, которые представлялись перспективными для выделения радионуклидов из азотнокислых и карбонатно-щелочных сред. Проведён анализ факторов, влияющих на эффективность и избирательность изучаемых экстракционных систем. Впервые получен массив экспериментальных данных по комплексообразованию каликсаренов, содержащих фосфиноксидные группы в верхнем или нижнем ободе, а также каликсарен-дифосфонатов в гомогенной среде ($-\Delta H$, $T\Delta S$, $-\Delta G$, константы устойчивости образующихся комплексов $\log \beta$, их стехиометрия), что можно рассматривать как значительный вклад в разработку физико-химических основ процессов выделения радионуклидов. Автором обнаружена способность фосфорилированных каликс[4]аренов и гидроксикаликс[6,8]аренов образовывать мицеллы, а также установлена корреляция между размерами образующихся мицелл и эффективностью экстракции радионуклидов.

Приведенные в работе экспериментальные результаты получены с использованием современных физико-химических методов исследований.

Достоверность полученных результатов обеспечивается удовлетворительным соответствием данных, полученных разными методами.

Полученные экспериментальные данные легли в основу разработки следующих методов выделения радионуклидов:

- метода выделения и концентрирования радионуклидов водорастворимыми каликс[4]арен-диалкил-фосфиноксидами в аналитических целях,

- методов выделения радионуклидов из азотнокислых и щелочных ВАО ПО «Маяк».

Проверка предложенных методов фракционирования азотнокислых ВАО с помощью фосфорилированного каликс[4]арена С67 подтвердила принципиальную возможность их применения для обращения с ВАО. Проверка предложенных методов выделения радионуклидов из щелочных ВАО ПО «Маяк» показала, что в статических условиях гидроксикаликс[6]арен ИН6 за 8 ступеней экстракции позволяет достичь коэффициента очистки ВАО от цезия-137 ~15 000, от α -излучателей ~100. В динамических условиях этот же экстрагент на 10 ступенях экстракции и 6 ступенях реэкстракции обеспечивает коэффициент очистки от цезия-137 > 500 при 10-кратном концентрировании в реэкстракте) без дополнительной промывки экстрагента перед реэкстракцией.

Полученные данные свидетельствуют о безусловной практической значимости работы.

По содержанию автореферата имеются некоторые вопросы и замечания:

1. Насколько агрегативно устойчивы во времени мицеллы экстрагента при мицеллярной экстракции?

2. Была ли изучена радиационная стойкость предложенных экстракционных систем и состав продуктов их деструкции?

Сделанные замечания не снижают общего положительного впечатления от работы, выполненной на высоком экспериментальном и теоретическом уровне.

Диссертация полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям. Основные результаты работы опубликованы в научных журналах, рекомендованных перечнем ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации (17 статей), а также в виде 20 тезисов и докладов на российских и международных конференциях, получены 2 патента. Актуальность, новизна и научно-практическая значимость работы, а также основные результаты и выводы, сделанные автором, обоснованы и не вызывают сомнений. Автореферат аутентично отражает содержание диссертации.

Диссертация «Функционализированные каликсарены: структура, экстракционные свойства и применение для фракционирования высокоактивных отходов» по объему, актуальности и практической значимости является самостоятельной научно-квалификационной работой, 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 ей ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.13 – «Радиохимия».

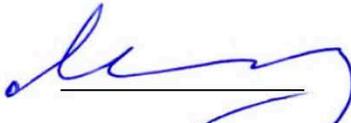
Милютин Виталий Витальевич, доктор химических наук, заведующий лабораторией хроматографии радиоактивных элементов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4; <http://www.phyche.ac.ru/>,

E-mail: vmilyutin@mail.ru, тел.: +7(495)335-9288

Я, Милютин Виталий Витальевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

« 11 » марта 2024 г.



(ПОДПИСЬ)

Подпись Милютина Виталия Витальевича заверяю:

Зав. канцелярией ИФХЭ РАН



Н.А. Емельянова