

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд за придобиване на:

образователна и научна степен "доктор"	
научна степен "доктор на науките"	X
	вярното се отбелязва със знака "X"

Автор на дисертационния труд:

Доц.	д-р	Мария	Атанасова	Петрова	ХТМУ
акад. дл.	научна степен	име	презиме	фамилия	месторабота

Тема на дисертационния труд:

Синергентна екстракция на лантаноиди с комбинация от хелатни и органофосфорни лиганди: от традиционните схеми до съвременните научни подходи

Научна област:

4	Природни науки, математика и информатика
шифър	наименование

Професионално направление:

4.2	Химически науки
шифър	наименование

Научна специалност:

Неорганична химия

Изготвил рецензията:

Проф.	дхн	Мартин	Славчев	Божинов	ХТМУ
акад. дл.	научна степен	име	презиме	фамилия	месторабота

1. Окомплектоване на предоставените документи:

А) Дисертационният труд и документите по конкурса съответстват напълно на Правилника	4 точки	X
Б) Документите са окомплектовани, но не съответстват напълно на изискванията на Правилника	2 точки	
В) Документите не са окомплектовани съгласно изискванията на Правилника	0 точки	
		със знака "X" се отбелязва един от посочените отговори
Задължително се описват липсващите документи и нарушените стандарти, ако е отбелязан отг. В		

--

2. Удовлетворяване на минималните изисквания, съгласно Правилника:

А) Кандидатът удовлетворява минималните изисквания	20 точки	X
Б) Кандидатът не удовлетворява минималните изисквания	0 точки	
		със знака "X" се отбелязва един от посочените отговори

Задължително се попълва, ако е отбелязан отг. Б. Анализира се публикационната активност на кандидата. Анализира се отзвукът на постигнатите резултати (цитирания)

--

3. Актуалност на темата на дисертационния труд:

А) Темата е актуална и нова (не са известни резултати по темата от други автори)	8 точки	
Б) Темата е актуална и са известни резултати по темата от други автори	6 точки	X
В) Темата не е актуална, но са известни резултати на други автори	2 точки	
Г) Темата не е актуална и не са известни резултати на други автори по темата	1 точка	
Д) Темата не отговаря на нивото на дисертационен труд	0 точки	
		със знака "X" се отбелязва един от посочените отговори

Оценката за актуалността на дисертационния труд се аргументира задължително

В представения дисертационен труд е изследван синергизмът при екстракция на металите от групата на лантаноидите със смеси от хелатни екстрагенти. В отворената научна литература не е налице друго такова всеобхватно изследване. Интересът към синергентната екстракция е обусловен от факта, че екстракционните и йонно-обменни методи играят важна роля за получаване и разделяне на f-металите. Успешното подбиране на комбинация от екстрагенти в редица случаи води до увеличение от няколко порядъка на екстракцията на металите, а в много случаи и до по-доброто им разделяне. Научната стойност и актуалност на изследванията се потвърждава и от намеренията над 500 цитирания от специалисти, работещи в най-значимите научни центрове по химия на екстракционните процеси.

4. Познаване на проблемите, обект на изследване в дисертационния труд:

А) Докторантът познава детайлно постигнатото от други автори по темата на дисертацията	8 точки	X
--	---------	---

Б) Докторантът познава частично постигнатите резултати по темата на дисертацията	4 точки	
В) Докторантът няма предварителни знания за състоянието на проблемите в дисертацията	0 точки	
		със знака "X" се отбелязва един от посочените отговори

Задължително се аргументира оценката, ако е отбелязан отг. В

5. Тип на изследванията:

А) Теоретични	4 точки	X
Б) Приложни	4 точки	
В) Теоретични с елементи на приложения	4 точки	
Г) Не отговарят на нивото на дисертационен труд	0 точки	
		със знака "X" се отбелязва един от посочените отговори

Задължително се аргументира нивото на изследванията, ако е отбелязан отг. Г

6. Цели на изследванията:

А) Реалистични и представляват научен и/или приложен интерес	8 точки	X
Б) Реалистични, но не представляват научен и/или приложен интерес	3 точки	
В) Недостижими (нереалистични)	0 точки	
		със знака "X" се отбелязва един от посочените отговори

Задължително се отбелязват целите. Аргументира се типа на поставените цели

- ☐ Установяване различията между 4f- и останалите метали по свойства и механизъм на комплексообразуване от s-, p- и d- металите.
- ☐ Количествена оценка на влиянието на размера на лантаноидните йони върху свойствата и процедурите на извличане и разделяне на този клас елементи.
- ☐ Количествена оценка на влиянието от лантаноидното свиване върху екстракционните свойства на 4f-йони;
- ☐ Теоретична интерпретация на подобията и различията в поведението на лантаноидите при липса или наличие на изменения в 4f електронната популация

- ☐ Теоретично обяснение на най-често срещаните координационни числа в лантаноидни комплекси;
- ☐ Потвърждаване относителната стабилност на комплексите по вид донорни атоми и лиганди
- ☐ Изясняване повишената стабилност на комплексите с полидентатни лиганди
- Целите са с подчертано фундаментално-научен характер и, както показват получените резултати, напълно реалистично постижими.

7. Методи на изследванията:

А) Адекватни на изследванията и поставените цели	8 точки	X
Б) Частично подходящи, даващи възможност за постигане на част от научните цели и/или приложения	4 точки	
В) Неподходящи методи	0 точки	
		със знака "X" се отбелязва един от посочените отговори

Задължително се отбелязват методите. Аргументира се типа на използваните методи

В представения труд са използвани класически и съвременни методи за изследване на течностната екстракция (спектрофотометрия, потенциометрия, спектроскопия на ядрено-магнитния резонанс, високопроизводителна течна хроматография, инфрачервена спектроскопия, електронен парамагнитен резонанс, кулонометрия), както и разнообразни методи за синтез на екстрагенти и екстракционни процедури. Приложената комбинация от методи позволява обоснована оценка на термодинамичните и кинетични параметри на процеса, както и вида на получените структури на комплексите с висока достоверност. Това придава висока стойност на резултатите и дава възможност за теоретични обобщения на тяхна основа.

8. Приноси на дисертационния труд:

А) С траен научен и/или приложен отзвук, представляват основа за нови направления на изследвания и приложения	20 точки	X
Б) Представляват значим научен и/или приложен интерес, завършват и/или обобщават предходни изследвания	16 точки	
В) Представляват научен и/или приложен интерес	12 точки	
Г) Липса на съществени приноси	8 точки	
Д) Липса на приноси	0 точки	
		със знака "X" се отбелязва един от посочените отговори

Задължително се отбелязват приносите. Аргументира се типа на постигнатите резултати

Приносите на дисертационния труд се класифицират като теоретични (обогатяване и допълване на съществуващи теории и задълбочаване на научното познание). Те могат да бъдат резюмирани както следва:

1. Синергичната течностна екстракция на лантаноидни йони е задълбочено изследвана с 18 нови системи, включващи различни хелато-образуващи агенти и органофосфорни лиганди, главно каликсарени, в ролята на синергични агенти в органични разтворители.

Поведението на цялата серия 4f (без Pm) е проучено с три нови типа смеси. Оценени са параметрите на процеса на екстракция, синергичните коефициенти и коефициентът на разделяне за всички изучени системи и са градиращи по важност факторите, влияещи върху тях. Разработена и доказана е концепцията за прилагане на макроциклични 3D молекули в ролята на синергични агенти като нов подход към процеси на течностна екстракция, водещ до иновативни техники в сепарационната химия и нови реакционни пътища за рециклиране на метали.

2. Въз основа на експериментални данни са направени заключения относно механизма на екстракционните процеси и извлечените комплекси в органична фаза, като са оценени стойностите на равновесните константи. Направени са изводи за използване на синергичното лигандно коопериране между планарен скелет и триизмерна структура в самоорганизираща се разтворителна система за разделяне на метални йони, които осигуряват нови подходи за дизайн на екстрагенти от следващо поколение.
3. За първи път в специализираната литература са проучени подробно възможните взаимодействия в органичната фаза чрез ЯМР спектроскопия. Демонстрирано е, че нарастването степента на синергична екстракция на метални йони зависи от естеството и силата на възможното взаимодействие между двата лиганда, присъстващи в органичната фаза, както и от взаимодействията на дилуент-лиганд, които не водят до антисинергизъм.
4. За първи път е подробно изследвана синергентната течностна екстракция на лантаноидни йони в десет системи, включващи различни хелато-образуващи агенти и оргоно-фосфорни лиганди, включително каликсарени, в йонни течности. Определени са параметрите на процеса на екстракция, оценен е синергичният ефект и селективността в серията 4f и са идентифицирани факторите, влияещи върху тях. Установено е, че в някои синергични системи, базирани на йонни течности, може да се реализира повече от един модел на екстракция, така нареченият множествен механизъм.
5. Сравнително слаб синергичен ефект, до три порядъка, е установен в йонни течности, в сравнение със значително по-ярко изразения (до 10^8) синергичен коефициент при използване органични (молекулни) разтворители. За първи път е идентифицирана причината, водеща до унищожаване на синергизма в среда на йонни течности.

9. Оценка на съответствието на автореферата с дисертационния труд:

А) Пълно съответствие	4 точки	X
Б) Съответствие в основните части	2 точки	
В) Липса на съответствие в основните части	0 точки	
		със знака "X" се отбелязва един от посочените отговори
Задължително се обосновава оценката, ако е отбелязан отг. В		

10. Участие на докторанта при постигане на резултатите в дисертационния труд:

А) Докторантът има поне равностойно участие	8 точки	X
Б) Докторантът има второстепенно участие	5 точки	
В) Участието на докторанта е незабележимо	0 точки	
		със знака "X" се отбелязва един от посочените отговори

Задължително се представят критичните бележки, ако е отбелязан един от отг. Б или отг. В

11. Критични бележки:

А) Липса на критични бележки	8 точки	X
Б) Критични бележки, които имат технически характер	7 точки	
В) Критични бележки, които частично биха подобрили постигнатите резултати	4 точки	
Г) Съществени критични бележки	0 точки	
		със знака "X" се отбелязва един от посочените отговори
Задължително се представят критичните бележки, ако е отбелязан един от отг. В или отг. Г		

12. Заключение

А) Оценката за дисертационния труд е ПОЛОЖИТЕЛНА	Оценката се поставя при общ точков актив от най-малко 65 точки	X
Б) Оценката за дисертационния труд е ОТРИЦАТЕЛНА	Оценката се поставя при общ точков актив под 65 точки	
		със знака "X" се отбелязва един от посочените отговори

Попълва се при желание на рецензента
Въз основа на направените коментари върху дисертационния труд, неговите безспорни качества и достатъчно ниво на теоретично обобщение на значителен обем експериментални данни в актуална и бързо развиваща се област на неорганичната химия, както и наукометричните показатели на включените публикации, убедено предлагам да бъде присъдена научната степен „доктор на науките“ по научна специалност Неорганична химия, професионално направление 4.2. Химически науки на научна област 4 Природни науки, математика и информатика на доц. д-р инж. Мария Атанасова Петрова.

16.6.2022	Изготвил рецензията:	
дата		подпис