



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»

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 Марии Дмитриевны представляет собой исследование, сфокусированное на проблеме накопления ОЯТ и РАО, становящейся в последние годы всё более актуальной для мировой энергетики. Минимизация отходов является одним из условий достижения устойчивого развития ядерной энергетики, и наиболее экономичным вариантом обращения с РАО является фракционирование, позволяющее разделить извлекаемые радионуклиды по группам в зависимости от их особенностей.

Основной промышленной технологией переработки ОЯТ является, ПУРЭКС-процесс, в котором в качестве экстрагента делящихся материалов из азотнокислой среды используется трибутилфосфат, но в разное время в качестве альтернативы ему предлагались прочие нейтральные фосфорсодержащие соединения, краун-эфир, амиды дикарбоновых кислот и т.д. Большую проблему также составляет переработка накопленных предприятиями атомной промышленности щелочных ВАО. Их объём существенно меньше, нежели азотнокислых, однако фракционирование в значительной мере затруднено высоким содержанием солей нерадиоактивных элементов.

В рассматриваемой работе в качестве одного из классов соединений, позволяющих извлекать РЗЭ, актиниды и продукты деления из разных сред,

предложены новые макроциклические соединения на основе каликсареновой платформы, а основной целью исследования является разработка физико-химических основ процессов экстракции актинидов и долгоживущих продуктов деления из кислотных и карбонатно-щелочных сред с использованием каликсаренов.

С учётом всего вышесказанного, актуальность и важность решения достижения поставленной автором работы цели не вызывают сомнений.

Научная новизна представленной работы заключается, прежде всего, в том, что автором впервые получен значительный по своему объёму массив экспериментальных данных, описывающих комплексообразующую и экстракционную способность новых функционализированных каликсаренов:

- для каликсаренов, содержащих фосфиноксидные группы в верхнем или нижнем ободе, а также каликсарен-дифосфонатов проведён поиск корреляций между структурой соединения и особенностями процесса комплексообразования в гомогенной среде (метанол или ацетонитрил), в результате чего получены значения $-\Delta H$, $T\Delta S$, $-\Delta G$, константы устойчивости образующихся комплексов $\log \beta$, а также предложена стехиометрия образующихся комплексов;

- для каликс- и тиакаликсаренов в азотнокислых средах впервые получены данные по экстракционной способности в отношении актинидов и продуктов деления, а для гидроксикаликс- и тиакаликсаренов в карбонатно-щелочной среде – по отношению к цезию и актинидам. При этом установлены взаимосвязи между структурой экстрагентов и их экстракционной способностью.

Несомненной новизной работы можно считать обнаружение для фосфорилированных каликс[4]аренов и гидроксикаликс[6,8]аренов способность к агрегации в водных растворах и органических растворителях и установление корреляции между размерами образующихся мицелл и эффективностью экстракции радионуклидов.

С точки зрения практической значимости работа интересна с двух сторон. Во-первых, автором показана возможность использования водорастворимых каликс[4]аренов с фосфиноксидными заместителями на верхнем ободе в качестве мицеллизирующих экстрагентов для извлечения из азотнокислых растворов трёхвалентных РЗЭ и ТПЭ. Особенностью метода является то, что выбранные каликсарены одновременно являются хелатирующими агентами и поверхностно-активными веществами. Также экспериментально показано, что ультразвуковая обработка и электрохимическое осаждение позволяют количественно выделить радионуклиды на мишени и могут рассматриваться как методы реэкстракции радионуклидов из мицеллярной фазы. Предложенный автором метод выделения радионуклидов таким способом представляется актуальным для аналитических нужд. Вторая важная составляющая практического применения полученных результатов – это результаты экспериментальной проверки предложенного метода экстракционного фракционирования щелочных отходов. Результаты испытаний подтверждают принципиальную возможность использования экстрагента на основе *пара*-изонил-гидроксикаликс[6]арена ИН6 для очистки щелочных ВАО ФГУП «ПО «Маяк» до категории низкоактивных отходов. Полученные в динамических испытаниях коэффициенты очистки щелочных ВАО от радионуклидов позволяют перевести отходы в категорию низкоактивных, что заметно упрощает дальнейшее обращение с ними.

По автореферату есть следующие замечания и комментарии:

1. В Главе 2, посвящённой процессам комплексообразования, очевидно, проведён весьма обширный объём экспериментальных исследований, на основании которого в дальнейшем базировались полученные выводы о возможной стехиометрии образующихся комплексов и движущих силах их образования. Тем не менее, весь он как бы находится «за пределами» текста автореферата, не позволяя читателю оценить весь массив полученных данных. Было бы уместно для каждой из трёх групп изученных фосфорилированных каликсаренов представить не только окончательные выводы, но и некоторые

промежуточные результаты в виде таблиц с приведёнными там термодинамическими характеристиками.

2. В Главе 3 при описании экстракционной эффективности фосфорилированных каликсаренов по отношению к ^{241}Am и ^{152}Eu для соединений с фосфиноксидными группами в верхнем ободе (рис. 5) визуально прослеживается, хоть и незначительная, тенденция более эффективного извлечения европия по сравнению с америцием во всём диапазоне концентрации азотной кислоты 0,1 – 6 моль/л. Сохраняется ли эта тенденция для аналогов, замещённых фосфиноксидными группами по нижнему ободу и для производных с дифосфонатными группами в верхнем ободе? Возможно, имело бы смысл дополнить представленные в тексте и на рисунках данные значениями коэффициента разделения пары Am/Eu.

3. Важной характеристикой потенциальной применимости экстрагента в процессах фракционирования ВАО является его радиолитическая устойчивость. Из знакомства с текстом автореферата не складывается чёткого понимания, насколько каликсарены, как сложные супрамолекулярные системы, устойчивы к радиолизу в целом, и какие в этом отношении характеристики у соединений, использованных в испытаниях на реальных ВАО?

Следует, тем не менее, отметить, что приведённые выше замечания и комментарии не затрагивают сути представленной работы и не противоречат сделанным автором выводам и выносимым на защиту положениям.

Достоверность результатов подтверждается тем, что экспериментальные данные получены на современном сертифицированном оборудовании с использованием различных методик, и при этом имеют систематический характер и хорошую воспроизводимость.

Основные результаты диссертационной работы были представлены на различных российских и международных конференциях (20 тезисов докладов), а также опубликованы в 17 статьях в изданиях, входящих в перечень рецензируемых научных изданий ВАК. Также имеются 2 патента.

Работа Караван М.Д. является оригинальным и актуальным научным исследованием, выполненным на высоком научном уровне и имеющим большое практическое значение.

По объему выполненных исследований и уровню полученных результатов диссертационная работа «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, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.13 – «Радиохимия».

Рецензент: Тананаев Иван Гундарович, доктор химических наук, член-корреспондент РАН, заместитель генерального директора ФИЦ КНЦ РАН по научной работе, директор ИХТРЭМС КНЦ РАН

Структурное подразделение организации: ИХТРЭМС КНЦ РАН

Адрес организации: 184209 г. Апатиты, Мурманская обл., ул. Ферсмана, 14

Интернет-сайт организации: <https://www.ksc.ru>

Адрес почтовый: 184209 г. Апатиты, Мурманская обл., ул. Ферсмана, 14

E-mail: geokhi@mail.ru; Телефон: 8 914 964 0116

Я, Тананаев Иван Гундарович, автора отзыва, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

«15» марта 2024 г.

Подпись *И. Г. Тананаева*
ПО МЕС. У РАБОТЫ УДОСТОВЕРЯЮ

Начальник общего отдела

ФИЦ КНЦ РАН

Л. В. Коструб
15 03 20 24 ГОДА



И.Г. Тананаев