

УТВЕРЖДАЮ

Директор ГЕОХИ РАН,

ин-корр. РАН



Р. Х. Хамизов

ноября 2023 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук

Диссертационная работа **«Функционализированные каликсарены: структура, экстракционные свойства и применение для фракционирования высокоактивных отходов»** выполнена в отделе химии актиноидов Радиевого института имени В.Г. Хлопина.

В период подготовки диссертации **Караван Мария Дмитриевна** являлась сотрудником АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина» (научный сотрудник отдела химии актиноидов, далее ведущий специалист группы ученого секретаря, а позднее старший научный сотрудник отдела ученого секретаря).

В 2004 г. Караван М.Д. окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» (химический факультет, кафедра радиохимии) с присвоением квалификации «химик» по специальности «химия».

С декабря 2004 г. по ноябрь 2007 г. соискатель обучалась в очной аспирантуре Радиевого института им. В.Г. Хлопина по направлению Химические науки, профиль Радиохимия.

В июне 2009 года Караван М.Д. защитила диссертацию на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14 – Радиохимия. Диплом к.х.н. выдан ВАК 13 ноября 2009 г.

Караван М.Д. работает в Радиевом институте с сентября 2004 г. по настоящее время, с апреля 2019 г. - в должности старшего научного сотрудника отдела ученого секретаря.

Научный консультант - доктор химических наук Смирнов Игорь Валентинович, учёный секретарь Радиевого института им. В.Г. Хлопина (отдел ученого секретаря).

(выписка из протокола расширенного семинара при дирекции при участии лаборатории радиохимии от 07 сентября 2023 г.)

Присутствовали 19 человек: академик, д.х.н. Мясоедов Б.Ф. (президиум РАН), чл.-корр. РАН, д.х.н. Колотов В.П., д.х.н. Куляко Ю.М., д.х.н. Новиков А.П., д.х.н. Винокуров С.Е., к.х.н. Пилюшенко К.С., к.х.н. Казаков А.Г., к.х.н. Захарченко Е.А., Трофимов Т.И., Савельев Б.В., Белова К.Ю., Фролова А.В., Екатова Т.Ю., Осин П.А., Родионова А.А., д.х.н. Кулюхин С.А. (ИФХЭ РАН), д.х.н. Смирнов И.В. (Радиевый институт им. В.Г. Хлопина), д.х.н. Степанов С.И. (РХТУ им. Д.И. Менделеева), д.х.н. Туранов А.Н. (ИФТТ РАН).

Председатель: академик, д.х.н. Мясоедов Б.Ф.

Слушали: доклад Караван М.Д. по материалам диссертационной работы на тему: **«Функционализированные каликсарены: структура, экстракционные свойства и применение для фракционирования ВАО»**, представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.13 – Радиохимия.

Краткое содержание доклада:

Основной целью представленной работы является разработка физико-химических основ процессов экстракции актинидов и долгоживущих продуктов деления из кислотных и карбонатно-щелочных сред с использованием каликсаренов.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

- выявление закономерностей комплексообразования f -элементов с фосфорилированными каликсаренами в гомогенной среде;
- установление корреляций «структура-свойство» при экстракции актинидов и некоторых продуктов деления из азотнокислых сред фосфорилированными каликс- и тиакаликсаренами;
- установление корреляций «структура-свойство» при экстракции цезия и актинидов из карбонатно-щелочных сред функционализированными гидроксикаликс- и гидрокситиакаликсаренами;
- разработка и проверка мицеллярных методов выделения и концентрирования радионуклидов;
- разработка и проверка процессов выделения актинидов и осколочных элементов из реальных кислых и щелочных ВАО.

В докладе приведено решение поставленных целей и задач. Для каликс[n]аренов с фосфиноксидными и дифосфонатными группами впервые установлено, что в процессах комплексообразования f -элементов в метаноле и ацетонитриле термодинамические параметры процесса, включая стехиометрию образующих комплексов, близки по численным значениям и не могут служить однозначными маркерами эффективности выделения металла. Для экстракции радионуклидов из азотнокислых сред наиболее эффективны каликс[4]арены и тиакаликсарены с фосфиноксидными заместителями в верхнем ободе, причём

эффект наличия каликсареновой платформы наиболее выражен при экстракции трёхвалентных РЗЭ и актинидов и отсутствует при экстракции Тс.

Впервые показано, что переход от структуры каликсарена к тиакаликсарену при сохранении его стабилизации в конусной конформации ведёт к увеличению экстракционной способности соединения по отношению к трёхвалентным РЗЭ и актинидам.

Наиболее перспективны для одновременного извлечения ^{241}Am и ^{137}Cs из карбонатно-щелочных сред с $\text{pH} > 13$ гидроксикаликс[8]арен с соотношением *трет*-бутильных и изо-нонильных групп в верхнем ободе 6:2 и гидроксикаликс[6]арен с изо-нонильными заместителями в верхнем ободе.

Впервые установлено, что эффективность экстракции радионуклидов функционализированными гидроксикаликс[8]аренами в карбонатно-щелочных средах определяется степенью агрегации молекул экстрагента в растворе. Показано, что наилучшими соединениями для разделения РЗЭ и ТПЭ из карбонатно-щелочных растворов являются производные тиакаликс[4]аренов, обеспечивающие коэффициент разделения пары $\text{Am}/\text{Eu} > 40$ и пары Am/Cm 3 – 8.

Подтверждена мицеллярная природа водорастворимых каликс[4]арен-диалкил-фосфиноксидов и зависимость эффективности извлечения радионуклидов от размера мицелл. Разработан и проверен метод выделения и концентрирования радионуклидов водорастворимыми каликс[4]арен-диалкил-фосфиноксидами в аналитических целях (например, для выделения альфа-излучающих радионуклидов и их определения в растворах сложного состава).

Исследования по выделению радионуклидов из кислотных и карбонатно-щелочных сред проведены на микро- и макроконцентрациях, а также на реальных ВАО ПО «Маяк».

Принципиальная возможность применения разработанных методов фракционирования для обращения с кислотными ВАО подтверждена на примере использования фосфорилированного каликс[4]арена **С67**. Для щелочных ВАО ПО «Маяк» был разработан экстрагент на основе гидроксикаликс[6]арена **ИН6**. Апробация предложенных методов выделения радионуклидов на 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.

После доклада Караван М.Д. были заданы следующие вопросы:

Чл.-корр. РАН, д.х.н. Колотов В.П.:

1. Можно ли использовать предсказательную силу предложенной концепции, чтобы направленно, с прогнозом свойств, синтезировать эффективные каликсарены для выделения актинидов?

2. Сколько всего было рассмотрено производных каликсаренов применительно к процессам выделения радионуклидов из различных сред?

3. Какие ионные радиусы могут быть интересны в плане комплементарности с полостью каликсарена, чтобы осуществлялось внедрение в неё катиона, насколько такое поведение предсказуемо?

4. Наблюдается ли в случае экстракции редкоземельных элементов эффект лантанидного сжатия, если говорить о внутрирядовых изменениях свойств при извлечении с помощью каликсаренов?

д.х.н. Винокуров С.Е.:

1. Какое место занимают функционализированные каликсарены в процессах извлечения радионуклидов?

академик, д.х.н. Мясоедов Б.Ф.:

1. Что значит «использование водорастворимых соединений»? В чём его задача? Что позволяет сделать это свойство применительно к выделению радионуклидов?

При обсуждении работы выступили:

д.х.н. Смирнов И.В. (Радиевый институт им. В.Г. Хлопина) (научный консультант) – отметил, что Караван М.Д. в процессе подготовки материалов диссертационной работы проявила себя как инициативный и ответственный специалист, способный самостоятельно сформулировать основные направления и задачи исследования и выполнить большой объем теоретической и экспериментальной работы. Сама работа является завершённой научно-квалификационной работой, соответствует требованиям, предъявляемым к диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.13 – Радиохимия, и может быть представлена к рассмотрению в диссертационный совет.

д.х.н. Кулюхин С.А. (ИФХЭ РАН) (рецензент, рецензия прилагается) – отметил, что актуальность диссертации Караван М.Д. определяется общей тенденцией к увеличению доли атомной промышленности в энергобалансе страны и такой нерешённой проблемой отрасли, как вопросы обращения с радиоактивными отходами. Представленные автором диссертационной работы научные результаты и положения отличаются несомненной научной новизной. Достоверность и обоснованность научных положений, результатов и выводов обеспечена использованием современного сертифицированного аналитического оборудования, применением в работе различных методов исследования в независимых лабораториях, апробацией основных результатов работы на большом числе российских и международных конференций. Практическая значимость диссертационной работы очевидна: в качестве важнейшего результата теоретических и экспериментальных исследований следует отметить подтверждение возможности извлечения актинидов и продуктов деления из

различных сред с использованием каликс[*n*]арен-производных, а также выявление основных структурных особенностей данных соединений, способствующих извлечению радионуклидов. Вместе с тем, необходимо скорректировать текст диссертации таким образом, чтобы связь фундаментальных исследований комплексообразования и экстракции была более выражена. Рекомендовал диссертационную работу к защите по специальности 1.4.13 – Радиохимия.

д.х.н. Степанов С.И. (РТХТУ им. Д.И. Менделеева) (рецензент, рецензия прилагается) – отметил, что диссертационная работа Караван М.Д. имеет как теоретическое, так и практическое значение. Автором проведён систематический поиск соединений, которые могли бы обеспечить выделение радионуклидов из кислотных и карбонатно-щелочных сред, и анализ факторов, оказывающих влияние на эффективность и избирательность изучаемых экстракционных систем. Научная новизна не вызывает сомнений. Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современного аналитического оборудования, применением различных методов исследования, а также апробацией основных результатов работы на большом числе российских и международных конференций. Работа хорошо оформлена и содержит достаточное количество иллюстрационного материала, является законченной исследовательской работой, выполненной на высоком научном уровне. Рекомендовал работу к защите в диссертационном совете ГЕОХИ РАН.

д.х.н. Туранов А.Н. (ИФТТ РАН) – отметил, что актуальность цели работы - разработки физико-химических основ процессов экстракции актинидов и долгоживущих продуктов деления из кислотных и карбонатно-щелочных сред с использованием каликсаренов – не вызывает сомнений. Замечания, выдвинутые по работе, не снижают общей высокой её оценки: по актуальности, объёму экспериментальных данных, научной новизне и практической значимости диссертация соответствует всем требованиям, предъявляемым ВАК. Рекомендовала работу к защите в диссертационном совете ГЕОХИ РАН.

д.х.н. Винокуров С.Е. (ГЕОХИ РАН) – рекомендовал сконцентрироваться в докладе на связи задач и положений, выносимых на защиту с выводами, показать промежуточные выводы по каждому из положений. Рекомендовал работу к защите в диссертационном совете ГЕОХИ РАН.

чл.-кор. РАН, д.х.н. Колотов В.П. (ГЕОХИ РАН) – отметил, что представленная работа по сути своей является поисковой, выглядит законченной квалификационной работой, но в то же время в докладе необходимо больше акцентироваться на ключевых моментах исследования, иллюстрируя их наиболее интересными примерами. Рекомендовал работу к защите в диссертационном совете ГЕОХИ РАН.

академик, д.х.н. Мясоедов Б.Ф. – отметил актуальность и практическую значимость диссертационной работы. Предложил изменить название работы на

«Функционализированные каликсарены: структура, экстракционные свойства и применение для фракционирования высокоактивных отходов», расшифровав аббревиатуру «ВАО». Рекомендовал улучшить представление полученных результатов. В заключении отметил, что замечания к докладу являются устранимыми, и рекомендовал диссертацию к защите в совете ГЕОХИ РАН.

По итогам обсуждения принято следующее **закключение**: диссертационная работа Караван М.Д. «Функционализированные каликсарены: структура, экстракционные свойства и применение для фракционирования высокоактивных отходов» может быть представлена к защите в диссертационном совете 24.1.195.01 в ГЕОХИ РАН на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.13 – Радиохимия.

Постановили:

1. Диссертационная работа Караван М.Д. «Функционализированные каликсарены: структура, экстракционные свойства и применение для фракционирования высокоактивных отходов» на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.13 – Радиохимия выполнена с соблюдением требований, предъявляемых к докторским диссертациям, установленных в пунктах 9-11 и 13-14 Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 N 842 "О порядке присуждения ученых степеней" (вместе с "Положением о присуждении ученых степеней") (в текущей ред.). В данной работе содержится решение актуальной проблемы радиохимии, связанной с разработкой физико-химических основ процессов экстракции актинидов и долгоживущих продуктов деления из кислотных и карбонатно-щелочных сред с использованием новых перспективных экстрагентов на каликсареновой платформе. Автором впервые проведено систематическое исследование свойств нового класса экстрагентов и определены области их применения – как аналитические, так и технологические. Такой подход к фракционированию ВАО согласуется с ключевыми направлениями исследований в рамках принятой в России в настоящее время концепции закрытого ядерного топливного цикла.

Содержание диссертации соответствует отрасли химических наук специальности 1.4.13 – Радиохимия, а именно следующим областям исследований, предусмотренным паспортом этой специальности: 2. Состояние и распределение радионуклидов в различных фазах. Процессы фазообразования и коллоидообразования. 5. Методы выделения, разделения и очистки радиоактивных элементов и изотопов. Экстракционные, сорбционные, электрохимические, хроматографические процессы разделения в радиохимии. Ядерно-физические методы в радиохимии. 8. Химия ядерного топлива. Научные основы радиохимической технологии и проблемы обращения с радиоактивными отходами. Радиохимические аспекты ядерной трансмутации.

Актуальность темы диссертационной работы. Согласно принятой в России концепции закрытого ядерного топливного цикла, отработавшее ядерное топливо (ОЯТ) необходимо подвергать переработке, чтобы вернуть в цикл

неиспользованный уран, а также вовлечь в энергетику плутоний. Наиболее экономичный путь обращения с образующимися при этом радиоактивными отходами – это фракционирование, позволяющее разделить радионуклиды по группам в зависимости от их радиотоксичности или варианта дальнейшего обращения (трансмутация, захоронение или использование). PUREX-процесс (от англ. Plutonium-Uranium Recovery by EXtraction) – основная промышленная экстракционная технология переработки ОЯТ, генерирующая азотнокислые высокоактивные отходы (ВАО). Для их фракционирования были предложены различные моно-, би- и полифункциональные лиганды, а также хлорированный дикарболлид кобальта, показавший высокую эффективность при выделении цезия. Переход к трёхмерным рецепторам на основе макроциклических лигандов (каликсаренов и их производных) позволяет повысить эффективность и избирательность экстрагентов за счёт предорганизации имеющихся в них функциональных групп. В качестве альтернативы переработке ОЯТ в азотнокислых средах предложен процесс переработки уранового и уран-плутониевого оксидного ОЯТ в карбонатных средах (КАРБЭКС-процесс). Это технология с «естественной» безопасностью, так как в ней отсутствует контакт окислителя – азотной кислоты и органического экстрагента, снижается коррозионная нагрузка на оборудование. Высокоактивный рафинат КАРБЭКС-процесса, а также накопленные предприятиями атомной промышленности щелочные ВАО с высоким содержанием солей нерадиоактивных элементов также потребуют экстракционного фракционирования. К настоящему моменту выполнено значительное количество прикладных исследований в области экстракционной переработки ОЯТ и ВАО, однако по-прежнему являются актуальными химические задачи, связанные с установлением механизмов и основных закономерностей выделения радионуклидов. Решение этих задач необходимо для поиска наиболее эффективных и безопасных методов извлечения радионуклидов. В связи с этим в качестве одного из классов экстрагентов, позволяющих извлекать РЗЭ, актиниды и продукты деления из азотнокислых, а также из карбонатно-щелочных сред, перспективны макроциклические соединения на основе каликсареновой платформы.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- Впервые получен массив экспериментальных данных по комплексообразованию каликсаренов, содержащих фосфиноксидные группы в верхнем или нижнем ободке, а также каликсарен-дифосфонатов в гомогенной среде, включающий термодинамические характеристики процесса комплексообразования ($-\Delta H$, $T\Delta S$, $-\Delta G$), константы устойчивости образующихся комплексов $\log \beta$, а также стехиометрию комплексов.
- Впервые получен массив экспериментальных данных по экстракции актинидов и продуктов деления каликс- и тиакаликсаренами из азотнокислых сред, а также по экстракции актинидов и цезия из карбонатно-щелочных сред с помощью

тиакаликсаренов и гидроксикаликсаренов, включающий значения коэффициентов распределения радионуклидов и состав сольватов.

- Установлены взаимосвязи между структурой каликсаренов и их экстракционными свойствами по отношению к редкоземельным элементам, актинидам, цезию и технецию.
- Обнаружена способность фосфорилированных каликс[4]аренов и гидроксикаликс[6,8]аренов образовывать мицеллы. Установлена корреляция между размерами образующихся мицелл и эффективностью экстракции радионуклидов.

Практическая значимость работы.

- выбраны классы функционализированных каликсаренов для экстракционного и осадительного выделения РЗЭ, актинидов и некоторых осколочных элементов из азотнокислых сред (фосфорилированные каликсарены), а также для разделения РЗЭ и актинидов в карбонатно-щелочных средах (*пара-трет*-бутил-тиакаликс[4]арен) и совместного извлечения актинидов и цезия из карбонатно-щелочных сред (функционализированные гидроксикаликс[n]арены);
- предложен метод выделения и концентрирования радионуклидов в аналитических целях из азотнокислых сред с помощью водорастворимых каликсаренфосфиноксидов, заключающийся в проведении мицеллярной экстракции и последующем выделении радионуклидов из мицеллизированной фазы ультразвуковым разрушением мицелл в растворе и электрохимическим осаждением радионуклида на металлическую мишень;
- разработаны и проверены на реальных ВАО ФГУП ПО «Маяк» принципиальные схемы выделения радионуклидов из азотнокислых сред методами жидкостной и мицеллярной экстракции с помощью фосфорилированных каликс[4]аренов, а также принципиальные схемы экстракционного выделения актинидов и цезия из карбонатно-щелочных сред с помощью функционализированных гидроксикаликс[6, 8]аренов.

Апробация работы. Основные результаты данной диссертационной работы были представлены соискателем на следующих научных мероприятиях: XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry (Санкт-Петербург, Россия, 9 – 13 сентября 2019 года); IX Российская конференция с международным участием по радиохимии «Радиохимия-2018» (Санкт-Петербург, Россия, 17-21 сентября 2018 года), VIII International Symposium “Design and Synthesis of Supramolecular Architectures” (Казань, Россия, 25-29 апреля 2016 года), 3-я международная летняя школа Supramolecular Systems in Chemistry and Biology“ (Туанце, 6-10 сентября 2010 года), I международный симпозиум SNCTA-2008 “Supramolecular and Nanochemistry: Towards Applications” (Харьков, Украина, 25-29 августа 2008 года), XV международная конференция по соединениям фосфора ICCPC-XV (Санкт-Петербург, 25-30 мая 2008 года), V Российская конференция «Радиохимия-2006» (Дубна, Россия, 23-28 октября 2006 года), международная конференция 15th Pacific Basin Nuclear Conference (Сидней, Австралия, 15-20 октября 2006 года), Международная летняя школа Supramolecular Systems in Chemistry and Biology“

(Туапсе, 25-29 сентября 2006 года), IX международная студенческая конференция «Полярное Сияние - 2006» (Санкт-Петербург, 30 января – 4 февраля 2006 года), Всероссийская конференция «Физико-химические основы новейших технологий XXI века» (Москва, Россия, 30 мая – 4 июня 2005 года), XIII Российская конференция по экстракции (Москва, Россия, 19 – 24 сентября 2004 года), 6-я международная конференция по ядерной химии и радиохимии NRC6 “Advances in Nuclear and Radiochemistry” (Аахен, Германия, 29 августа – 3 сентября 2004 года), украинско-польско-молдавский симпозиум по супрамолекулярной химии (Киев, Украина, 24-27 ноября 2003 года), 10-я международная конференция SIS’03 “Separation of Ionic Solutes” (Высокие Татры, Словакия, 6-11 сентября 2003 года).

Степень достоверности результатов. Работа выполнена на современном экспериментальном уровне, используемые методики исследования и проведённые расчёты являются корректными. Измерения проводились на сертифицированном оборудовании в России (АО «Радиовый институт им. В.Г. Хлопина», ФГУП ПО «Маяк», Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук) и во Франции (Страсбургский Университет - Многопрофильный институт им Ю. Кюриена), обработка результатов была проведена надлежащим образом, поэтому экспериментальные данные, представленные в работе, имеют систематический характер и хорошую воспроизводимость в условиях использования различного оборудования в независимых лабораториях, надёжны и не вызывают возражений. Сформулированные выводы являются обоснованными и соответствуют полученным результатам.

Личный вклад автора. В диссертации изложены систематизированные результаты работ автора, полученные за период с 2003 года по настоящее время. Вклад автора состоит в постановке задач, обсуждении, обобщении и оформлении полученных результатов исследований и их интерпретации, непосредственном выполнении большей части экспериментальной работы. Основная часть экспериментальных данных по экстракции радионуклидов была получена в АО «Радиовый институт им. В.Г. Хлопина». Данные о комплексообразовании в гомогенной среде были получены в Страсбургском Университете (Страсбург, Франция). Эксперименты по изучению размеров и формы образующихся мицелл каликсаренов с радионуклидами методами динамического рассеяния света, АСМ и ПЭМ были проведены в ИОФХ РАН им А.Е. Арбузова (Казань). Изучение кинетики экстракции РЗЭ и ТПЭ с помощью *трет*-бутилтиакаликс[4]арена, устойчивости образующихся мицелл к ультразвуку, а также эксперимент по электрохимическому осаждению америция были проведены в ГЕОХИ РАН (Москва). Испытания выбранных экстракционных систем на модельных и реальных ВАО были проведены с участием сотрудников Радиового института и ФГУП ПО «Маяк».

Публикации. Полученные экспериментальные результаты и выводы в полном объеме опубликованы в 17 научных статьях (15 статей в изданиях, рекомендованных ВАК, соответствующих категориям К1 и К2), из

них 16 входят в перечень рецензируемых научных изданий из международных систем цитирования WoS/Scopus, 4 – в список RSCI, 1 – в перечень ВАК), и 2 патентах. Результаты работы представлены в более чем 20 тезисах докладов на российских и международных конференциях. Диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, установленным в пп. 9-11, 13-14 "Положения о порядке присуждения ученых степеней".

2. Изменить название диссертационной работы, расшифровав аббревиатуру (BAO): **«Функционализированные каликсарены: структура, экстракционные свойства и применение для фракционирования высокоактивных отходов».**

3. Рекомендовать диссертационную работу Караван М.Д. **«Функционализированные каликсарены: структура, экстракционные свойства и применение для фракционирования высокоактивных отходов»**, представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.13 – Радиохимия, для защиты на диссертационном совете 24.1.195.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

4. Рекомендовать в качестве **официальных оппонентов**:

Кулюхина Сергея Алексеевича, д.х.н., заместителя директора по научной работе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН);

Степанова Сергея Илларионовича, д.х.н., профессора, заведующего кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ),

Туранова Александра Николаевича, д.х.н., ведущего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт физики твёрдого тела имени Ю.А. Осипяна Российской академии наук» (ИФТТ РАН).

5. Рекомендовать в качестве **ведущей организации**: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», г. Москва

Результаты голосования: «за» - 19, «против» - 0, «воздержалось» - 0, протокол № 7 от 07.09.2023.

Председатель семинара,
академик, д.х.н.



Борис Федорович Мясоедов

Секретарь семинара, к.х.н.



Елена Александровна Захарченко

УТВЕРЖДАЮ
ВРИО генерального директора
АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»
Русских И.М.
«22» 12 2021 года

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Акционерное общество «Радиевый институт имени В.Г. Хлопина» (АО РИ)

Диссертация «Функционализированные каликсарены в процессах извлечения актинидов и продуктов деления» выполнена в Радиевом институте им. В.Г. Хлопина. В период подготовки диссертации Караван Мария Дмитриевна являлась сотрудником Радиевого института им. В.Г. Хлопина (младший научный сотрудник сектора 703 отделения 700, далее - научный сотрудник лаборатории аналитической химии, научный сотрудник лаборатории теоретической химии и далее – отдела химии актиноидов, позже – ведущий специалист группы, а позднее – отдела учёного секретаря, а в настоящее время – старший научный сотрудник отдела учёного секретаря).

В 2004 году М.Д. Караван окончила Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования Санкт-Петербургский государственный университет (СПбГУ) по специальности «химик». В 2009 году защитила диссертацию «Фосфорилированные каликс[4]арены как перспективные экстрагенты для выделения актинидных и некоторых осколочных элементов из азотнокислых сред» на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности радиохимия (диплом ДКН № 095768, выдан 13 ноября 2009 г.)

В настоящее время М.Д. Караван работает в АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина» в должности старшего научного сотрудника.

(Выписка № 60/7 из Протокола заседания секции радиохимических исследований Научно-технического совет от 20 октября 2021 г.)

Присутствовали 11 человек:

Секция радиохимических исследований - д.х.н. Смирнов И.В., Тюпина М.Ю., к.х.н. Караван М.Д., к.т.н. Королев В.А., к.х.н. Легин Е.К., к.х.н. Лумпов А.А., д.х.н. Мирославов А.Е., д.х.н. Сидоренко Г.В., к.ф.-м.н. Яковлев В.А.

Секция радиохимической и химической технологии – д.т.н. Алой А.С.
д.х.н. Алексеев И.Е.

Слушали: доклад Караван М.Д. по диссертационной работе на тему: «Функционализированные каликсарены в процессах извлечения актинидов и продуктов деления», представленной на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.13 – радиохимия.

Краткое содержание доклада.

Целью работы являлась разработка научных основ процессов извлечения актинидов и продуктов деления из кислых и щелочных РАО с помощью функционализированных каликсаренов.

В качестве основных задач исследования перечислены:

- изучение комплексообразования f -элементов с фосфорилированными каликсаренами в гомогенной среде;
- изучение экстракции актинидов и некоторых осколочных элементов из азотнокислых сред фосфорилированными каликс- и тиакаликсаренами;
- разработка и проверка методов выделения и концентрирования радионуклидов в аналитических целях с помощью водорастворимых каликсаренфосфиноксидов;
- изучение экстракции актинидов и цезия из карбонатно-щелочных сред функционализированными гидроксикаликс- и гидрокситиакаликсаренами;
- разработка и проверка на реальных отходах процессов выделения актинидов и осколочных элементов из реальных кислых и щелочных ВАО.

Для решения этих задач были выбраны следующие методы экспериментальной радиохимии и аналитической химии: спектрофотометрия видимой и УФ-области и изотермическая микрокалориметрия титрования - для изучения комплексообразования с катионами металлов в гомогенных средах; α -, β - и γ -спектрометрия - для радиометрического определения активности изучаемых радионуклидов; динамическое рассеяние света, атомная силовая микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия - для определения размеров и формы мицелл каликсаренов с радионуклидами; ультразвуковое диспергирование с последующим электрохимическим осаждением радионуклида на стальной мишени - для извлечения радионуклидов из мицеллизированной фазы и концентрирования их в аналитических целях; масс-спектрометрия - для анализа состава продуктов радиолиза экстракционных систем на основе каликсаренов; ионообменная хроматография с кондуктометрическим детектированием ионов - для аналитического определения концентраций ионов в растворе.

В докладе приведено решение поставленных целей и задач.

На основании полученных экспериментальных данных сделаны следующие выводы:

Извлечение актинидов и продуктов деления из различных сред может быть реализовано с использованием систем на основе каликс[n]арен-производных - полифенольных экстрагентов с различными функциональными группами и варьируемым размером полости макроциклической платформы, так как для данных соединений экспериментально доказана эффективность в процессах комплексообразования, а также жидкостной и мицеллярной экстракции.

Среди изученных фосфорилированных каликсаренов и тиакаликсаренов наибольшую эффективность по отношению к РЗЭ и актинидам при их выделении из азотнокислых сред проявляют каликс[4]арены с диалкилфосфиноксидными заместителями в верхнем ободе. Переход от структуры каликсарена к тиакаликсарену ведёт к увеличению экстракционной способности соединения по отношению к трёхвалентным РЗЭ и актинидам в случае его стабилизации в конусной конформации.

Экспериментально подтверждено образование агрегатов водорастворимых каликсарен-фосфиноксидов в кислых средах, а также у гидроксикаликс[8]аренов с алкильными заместителями в верхнем ободе - при экстракции из щелочных сред. Выявлено разнообразие форм образующихся агрегатов, а также зависимость эффективности извлечения радионуклидов из растворов от размеров мицелл.

Перспективными для одновременного извлечения ^{241}Am и ^{137}Cs из карбонатно-щелочных сред с $\text{pH} > 13$ представляются «смешанные» гидроксикаликс[8]арены с различным соотношением *трет*-бутильных и изо-нонильных групп в верхнем ободе. Для индивидуального выделения америция из карбонатно-щелочных растворов при высокой концентрации карбонат-ионов наилучшим экстрагентом является *пара-трет*-бутил-тиакаликс[4]арен, показавший высокий коэффициент разделения пары Eu/Am ($\beta_{\text{max}} > 40$) при их экстракции из раствора с концентрацией Na_2CO_3 2 моль/л.

Разработан и экспериментально подтверждён способ извлечения РЗЭ и актинидов водорастворимыми каликсарен-фосфиноксидами в аналитических целях из азотнокислых сред с помощью мицеллярной экстракции с дальнейшим ультразвуковым разрушением мицелл в растворе (свыше 99% радионуклидов переходит в раствор в течение 10-минутной обработки) и последующим электрохимическим осаждением радионуклида на металлическую мишень (свыше 99% осаждения за 120 минут).

Проверка предложенных схем совместного выделения РЗЭ, ТП, технеция и палладия из азотнокислых сред методами жидкостной и мицеллярной экстракции с помощью фосфорилированных каликс[4]аренов подтвердила принципиальную возможность их применения в промышленных процессах обращения с ВАО ФГУП ПО «Маяк». Проверка схем для выделения актинидов и цезия из карбонатно-щелочных ВАО ФГУП ПО «Маяк» в динамических условиях на 10 ступенях экстракции и 6 ступенях реэкстракции показала, что можно исключить стадию дополнительной промывки экстрагента перед реэкстракцией и избежать таким образом увеличения объема рафината при извлечении $> 99,8\%$ ^{137}Cs с 10-кратным концентрированием в реэкстракте).

После доклада Караван М.Д. были заданы следующие вопросы:

Мирославов А.Е.:

1. Можно ли, руководствуясь полученными экспериментальными данными и данными литературных источников, сделать конкретные выводы о той нише, которую могут занять предлагаемые макроциклические соединения в процессах переработки радиоактивных отходов?

2. Насколько каликсарены сходны или различны по механизму извлечения радионуклидов из водных растворов с такими известными классами применяемых в радиохимии экстрагентов как амиды дикарбоновых кислот, бета-дикетоны, четвертичные аммониевые основания, моно- и бидентатные нейтральные фосфорорганические соединения?

Сидоренко Г.В.:

1. Насколько подробно изучен вопрос об устойчивом существовании каликсаренов в той или иной конформации (конусная, частично-конусная и так далее), можно ли с уверенностью утверждать, что взаимные переходы из одной конформации в другую могут быть стабилизированы введением в молекулу каликсарена объёмных заместителей?

2. Какова предсказательная способность расчёта состава сольватов по методу наклона кривых для следовых количеств радионуклидов, и в частности $^{99\text{m}}\text{Tc}$?

3. Можно ли на основании рассчитанных кажущихся сольватных чисел сделать вывод о том, что в молекуле каликсарена идентичные фосфиноксидные группы выступают в качестве независимых реакционных центров?

Алексеев И.А.:

1. Каков поименно спектр применявшихся инструментальных химических и радиохимических методов, и для каких задач?
2. Каковы основные компоненты состава типичного кислого и щелочного ВАО, на которых были проведены испытания?

Алой А.С.:

1. Насколько предлагаемые экстракционные системы экологически безопасны в применении, с учётом имеющейся дозовой нагрузки и образования продуктов радиолиза таких сложных макроциклических объектов в среде фтор- и хлорсодержащих органических разбавителей?

При обсуждении работы выступили:

к.х.н. Лумпов А.А. - отметил, что в целом работа оставляет положительное впечатление, однако есть нюансы в части формулировок, а именно: во введении представлена схема, из которой следует, что радиохимическая переработка ОЯТ напрямую влечёт за собой образование радиоактивных отходов, что не вполне отражает существующую концепцию обращения с ОЯТ и РАО; далее, термин «самоочищающийся», применяемый к рециклируемому экстрагенту на стадии динамических испытаний, не является корректным, поскольку не отражает изменений, происходящих с ним при контакте со свежей порцией ВАО. Таким образом, автору стоит обратить внимание на тщательность подбора ряда формулировок.

д.х.н. Мирославов А.Е. – отметил, что представленная диссертационная работа является экспериментально очень сложной, так как состоит из ряда разнонаправленных исследований, а также высоко оценил представленную в работе технику. Однако в ряде случаев, например, в случае иллюстрирования результатов решения задачи 4 – изучения экстракции актинидов и цезия из карбонатно-щелочных сред функционализированными гидроксикаликс- и гидрокситиакаликсаренами – основные данные можно было бы представить более наглядно, возможно, не серией графиков, а таблицами с указанием конкретных соединений, условий экстракции и величин коэффициентов распределения радионуклидов. Рекомендовал диссертационную работу к защите в совете ГЕОХИ РАН.

д.х.н. Сидоренко Г.В. – отметил важность и актуальность диссертационной работы. Вместе с тем обратил внимание, что на слайдах, представляющих изучение термодинамики процессов комплексообразования, явно недостаёт структурных формул изучаемых экстрагентов, что усложняет анализ информации. Также выразил мнение, что на слайдах, иллюстрирующих испытания экстракционных систем на реальных ВАО следует добавить данные о получаемых коэффициентах очистки, либо – об исходных значениях активности радионуклидов, чтобы эффективность предлагаемых схем была более понятна. Рекомендовал диссертационную работу к защите в совете ГЕОХИ РАН.

д.х.н. Алексеев И.А. - высказал мнение, что для целостности восприятия представленной информации не хватает информации о радиационных процессах, происходящих в экстракционных системах под действием ионизирующего излучения. Рекомендовал работу к защите на диссертационном совете ГЕОХИ РАН.

д.х.н. Смирнов И.В. (научный консультант) – обратил внимание докладчика, что рекомендованное время выступления значительно превышено и рекомендовал переработать часть слайдов, чтобы изложить существо работы, уделив меньше внимания деталям. Выразил надежду, что к защите все недостатки доклада будут устранены. Диссертационную работу рекомендовал к защите в совете ГЕОХИ РАН.

Для оценки диссертационной работы были также представлены 3 рецензии следующих авторов (тексты рецензий прилагаются):

д.х.н. Кулюхин С.А. (Федеральное государственное бюджетное учреждение Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук),

д.х.н. Степанов С.И. (Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»),

д.х.н. Туранов А.Н. (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук).

Во всех трёх рецензиях дана положительная оценка диссертации, работа рекомендована к защите в диссертационном совете 24.1.195.01 в ГЕОХИ РАН.

Постановили:

1. Диссертационная работа Караван М.Д. «Функционализированные каликсарены в процессах извлечения актинидов и продуктов деления» на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.13 – радиохимия, выполнена с соблюдением требований, предъявляемых к докторским диссертациям. В данной работе развивается направление поиска экстрагентов для выделения и разделения радионуклидов в кислых и щелочных средах. Полученные экспериментальные результаты можно классифицировать как научное достижение в области радиохимии, имеющее важное социально-экономическое значение. Содержание работы соответствует специальности 1.4.13 – радиохимия.

Актуальность темы.

Принятая в России концепция закрытого ядерного топливного цикла предусматривает переработку отработавшего ядерного топлива и возвращение в цикл неиспользованного урана, а также вовлечение в энергетику плутония в качестве топлива для реакторов-конверторов и бридеров. Наиболее экономичным способом обращения с образующимися при этом радиоактивными отходами является их фракционирование.

В настоящий момент основным способом промышленного выделения и разделения радионуклидов является их жидкостная экстракция из азотнокислых сред, однако не менее остро стоит вопрос и переработки щелочных отходов, накопленных в России (ФГУП ПО «Маяк») и за рубежом (США - Хэнфорд, Саванна-Ривер, Окридж). Главной задачей их переработки является уменьшение объёма остеклованных РАО и выделение изотопа ^{137}Cs , представляющего коммерческую ценность. Кроме того, разработанный недавно вариант карбонатной переработки отработавшего ядерного топлива (КАРБЭКС-процесс) приводит к образованию щелочного высокоактивного рафината, который также потребует экстракционной переработки.

Несмотря на большое количество предлагаемых в качестве экстрагентов соединений – как для кислых, так и для карбонатно-щелочных сред – проблема поиска

экстрагентов для индивидуального или группового выделения радионуклидов по-прежнему актуальна.

Научная новизна.

- Получен массив экспериментальных данных по комплексообразованию каликсаренов, содержащих фосфиноксидные группы в верхнем или нижнем ободе, а также каликсарен-дифосфонатов в гомогенной среде, включающий термодинамические характеристики процесса комплексообразования ($-\Delta H$, $T\Delta S$, $-\Delta G$), константы устойчивости образующихся комплексов $\log \beta$, а также стехиометрию комплексов.

- Получен массив экспериментальных данных по экстракции актинидов и продуктов деления каликс- и тиакаликсаренами из азотнокислых сред, а также по экстракции актинидов, цезия и стронция из карбонатно-щелочных сред с помощью тиакаликсаренов и гидроксикаликсаренов, включающий значения коэффициентов распределения радионуклидов и состав сольватов.

- Установлены взаимосвязи между структурой каликсаренов и их экстракционными свойствами по отношению к РЗЭ, актинидам, цезию, стронцию и технецию.

- Обнаружена способность ряда каликсаренов образовывать мицеллы. Установлена корреляция между размерами образующихся мицелл и эффективностью экстракции радионуклидов.

Практическая значимость работы.

- выбраны классы функционализированных каликсаренов для экстракционного и осадительного выделения РЗЭ, актинидов и некоторых осколочных элементов из азотнокислых сред (фосфорилированные каликсарены), а также для разделения РЗЭ и актинидов в карбонатно-щелочных средах (*пара-трет*-бутил-тиакаликс[4]арен) и совместного извлечения актинидов и цезия из карбонатно-щелочных сред (функционализированные гидроксикаликс[n]арены);

- предложен метод выделения и концентрирования радионуклидов в аналитических целях из азотнокислых сред с помощью водорастворимых каликсаренфосфиноксидов, заключающийся в проведении мицеллярной экстракции и последующего выделения радионуклидов из мицеллизированной фазы ультразвуковым разрушением мицелл в растворе и электрохимическим осаждением радионуклида на металлическую мишень;

- разработаны и проверены на реальных ВАО ФГУП ПО «Маяк» принципиальные схемы выделения радионуклидов из азотнокислых сред методами жидкостной и мицеллярной экстракции с помощью фосфорилированных каликс[4]аренов, а также принципиальные схемы экстракционного выделения актинидов и цезия из карбонатно-щелочных сред с помощью функционализированных гидроксикаликс[6, 8]аренов.

Достоверность полученных результатов.

Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне, используемые методики исследования и проведённые расчёты являются корректными. Измерения проводились на сертифицированном оборудовании. Обработка результатов была проведена надлежащим образом, поэтому экспериментальные данные, представленные в работе, имеют систематический характер и хорошую воспроизводимость в условиях использования различного оборудования в независимых лабораториях, надёжны и не вызывают возражений. Сформулированные выводы являются обоснованными и соответствуют полученным результатам.

Личный вклад автора.

В диссертации изложены систематизированные результаты работ автора, полученные за период с 2003 года по настоящее время.

Основная часть экстракционных экспериментальных данных была получена в АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина» лично автором. Данные комплексообразования в гомогенной среде были получены в Страсбургском Университете (Страсбург, Франция) лично автором. С непосредственным участием автора проводилось предварительное планирование экспериментальных работ, а также обработка всех полученных результатов, поиск основных направлений исследовательской работы, формулировка целей и задач исследования, выводов, а также оформление материалов диссертации.

Полученные экспериментальные результаты и выводы в полном объёме опубликованы в 17 статьях, рекомендованных ВАК, из которых 17 статей входят в перечень рецензируемых научных изданий, входящих в международные системы цитирования (WoS, Scopus), и 2 патентах. Диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, установленным в пунктах 9-11 и 13-14 Положения о присуждении учёных степеней, утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 N 842 (в редакции от 01.10.2018, с изменениями от 26.05.2020).

2. Рекомендовать диссертационную работу Караван М.Д. «Функционализированные каликсарены в процессах извлечения актинидов и продуктов деления» на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.13 – радиохимия к защите на диссертационном совете 24.1.195.01 в ГЕОХИ РАН.

3. Рекомендовать в качестве оппонентов:

д.х.н. Кулюхин С.А. (Федеральное государственное бюджетное учреждение Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН),

д.х.н. Степанов С.И. (Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»),

д.х.н. Туранов А.Н. (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твёрдого тела Российской академии наук).

4. Рекомендовать в качестве ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)».

Результаты голосования: «за» - единогласно, «против» - нет, «воздержалось» - нет, протокол № 60 от 20 октября 2021 года.

Заместитель председателя секции

Александр Евгеньевич Мирославов

Секретарь секции

Маргарита Юрьевна Тюпина

Рецензия

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

Актуальность работы определяется тем, что вопросы обращения с радиоактивными отходами по-прежнему остаются одной из проблем атомной отрасли, и их экстракционное фракционирование представляется наиболее экономичным путём обращения. В связи с этим актуален поиск экстрагентов для выделения различных групп радионуклидов как из кислотных, так и из щелочных сред. Различные производные каликсаренов уже зарекомендовали себя в качестве эффективных экстрагентов в процессах экстракционного извлечения радионуклидов из азотнокислых сред. Для щелочных сред успешным вариантом селективного извлечения цезия является разработанная в США экстракционная смесь на основе каликсарен-краун-эфира. В данной работе центральная роль отводится изучению экстракционных свойств новых каликсаренов с различными функциональными группами с целью выявить корреляции между структурой данных соединений и их способностью извлекать радионуклиды из азотнокислых и карбонатно-щелочных сред. Наиболее перспективные из изученных соединений также были проверены в схемах экстракционной переработки ВАО на примере азотнокислых, а также щелочных ВАО ФГУП ПО «Маяк».

После первичного ознакомления с материалами диссертации Караван М.Д. были представлены замечания, которые были учтены путём внесения в текст работы следующих принципиальных изменений.

1. Название диссертации изменено с «Функционализированные каликсарены в процессах извлечения актинидов и продуктов деления» на «Функционализированные каликсарены: структура, экстракционные свойства и применение для фракционирования ВАО».

2. Более чётко сформулированы такие разделы работы как «Цель и задачи», «Положения, выносимые на защиту», и, как следствие, раздел «Выводы».

Диссертация изложена на 307 страницах печатного текста, состоит из введения, пяти глав, выводов, списка использованной литературы и приложения.

3. Наибольшие вопросы в первой редакции работы вызывала глава, посвящённая экспериментальному исследованию комплексообразующей способности функционализированных каликсаренов в гомогенной среде (метанол и ацетонитрил) по отношению к трёхвалентным лантанидам (лантан, европий, иттербий), торию и иону уранила. Материалы, изложенные в главе, основные выводы, сформулированные в заключении к разделу, не получили какого-либо развития в дальнейшем тексте работы, сфокусированном преимущественно на процессах жидкостной экстракции, и по этой причине выглядели несколько логически оторвано от остальной части диссертации. Также вызывали вопросы и некоторые формулировки в методической части данной главы.

В новой редакции автором внесены в текст некоторые разъяснения по поводу имеющихся вопросов. Так, например, автор пишет, что в ходе предварительного скрининга экстракционной способности новых каликсаренов, функционализированных фосфиноксидными и дифосфонатными группами, были выявлены соединения, проявляющие высокое сродство по отношению к катионам трёхвалентных РЗЭ и

актинилов. При этом структурные отличия наиболее и наименее эффективных из изученных соединений представлялись незначительными (длина алкильного радикала при атоме фосфора, изменение степени конденсации каликсарена на 1 фенольное звено и т.д.), а разница в значениях коэффициентов распределения радионуклидов составляла до нескольких порядков. Для понимания причин данного явления в качестве первичного шага было предложено изучение поведения новых фосфорилированных каликсаренов в гомогенной среде. Изучение литературных данных позволяет сделать обобщённый вывод о том, что в целом константы комплексообразования в гомогенных средах для ряда нециклических моно- и полидентатных соединений можно соотнести с их экстракционной способностью в условиях жидкостной экстракции: высокая устойчивость комплекса может служить маркером высокой экстракционной способности соединения. Аналогичный подход к прогнозированию экстракционного поведения новых экстрагентов, заключающийся в изучении комплексообразующих свойств лигандов в метаноле и их экстракционной способности при извлечении ряда катионов в органическую фазу на основе 1-октанола, позже применялся и при изучении других соединений [«Complexation of lanthanides, actinides and transition metal cations with a 6-(1,2,4-triazin-3-yl)-2,2':6',2''-terpyridine ligand: Implications for actinide(III)/lanthanide(III) partitioning» Lewis F.W., Harwood, L.M., Hudson M.J. et al., Dalton Transactions, 2012, 41(30), pp. 9209–9219].

В качестве двух растворителей с принципиально разными химическими свойствами были предложены метанол (как протонодонорный растворитель, склонный к образованию водородных связей) и значительно отличающийся от него по своим свойствам ацетонитрил (апротонный, менее сольватирующий растворитель). Оба эти растворителя смешиваются с водой и позволяют, с одной стороны, вести исследование в гомогенной среде, а с другой – хорошо растворяют функционализированные каликсарены.

Предполагалось, что различия в структурных особенностях найдут отражение в спектральных и термодинамических характеристиках процессов комплексообразования и помогут в дальнейшем сформулировать, с одной стороны, что в молекуле каликсарена является критическим для проявления высокого сродства к f -элементам, а с другой – для наиболее эффективных соединений подобрать оптимальные условия процесса экстракции.

Следует отметить, что основной причиной, по которой результаты исследования комплексообразующей способности новых каликсаренов с фосфиноксидными и дифосфонатными группами не получили дальнейшего развития, послужило отсутствие видимой корреляции рассчитанных констант устойчивости комплексов каликсаренов и термодинамических характеристик процесса комплексообразования с данными предварительного скрининга экстракционных свойств. Полученный массив экспериментальных данных обладает научной новизной и даёт представление о термодинамике процесса комплексообразования, позволяет сделать предположения относительно движущих сил образования устойчивых комплексов, однако с практической точки зрения более важным аспектом являлось выявление наиболее важных особенностей в корреляции структуры каликсаренов и их эффективности применительно к экстракционному фракционированию ВАО.

В целом, сделанные замечания и характер разъяснений, приведенных в новой редакции работы, не снижают теоретическую и практическую ценность диссертации, которая представляет собой законченную научно-исследовательскую работу в актуальной области радиохимии. Научная новизна, актуальность и практическая значимость

полученных результатов позволяют считать диссертацию полностью соответствующей критериям, предъявляемым к докторским диссертациям.

Диссертационная работ Караван М.Д. «Функционализированные каликсарены: структура, экстракционные свойства и применение для фракционирования ВАО» может быть представлена к защите на диссертационном совете 24.1.195.01.

Сведения о рецензенте:

1. ФИО - Кулюхин Сергей Алексеевич
2. Научная степень (шифр специальности) - доктор химических наук (02.00.14)
3. Научное звание - нет
4. Место работы - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
5. Должность - заместитель директора по научной работе
6. Адрес - 119071 Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4
7. Рабочий телефон - 8 (495) 333-85-01
8. E-mail - kulyukhin@ipc.rssi.ru; kulyukhin@mail.ru



/Кулюхин С.А./

Подпись Кулюхина С.А. заверяю.

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН),

член-корреспондент РАН



/Буряк А.К./

Рецензия

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

Поиск новых соединений для экстракционного фракционирования ВАО по-прежнему актуален. В разное время для этих целей уже предлагались трибутилфосфат (схема классического PUREX-процесса и его модификации), различные моно- и полифункциональные фосфорсодержащие лиганды, краун-эфиры, амиды дикарбоновых кислот, а также хлорированный дикарболлид кобальта (для выделения цезия).

В настоящее время актуальной является также задача переработки щелочных РАО, как накопленных, так и тех, что потенциально будут образовываться при карбонатной переработке ОЯТ. В этом смысле имеющийся опыт переработки таких отходов в США, предполагающей селективное выделение цезия, для отечественной атомной промышленности не может быть полностью перенят, так как пути образования отходов и состав в России отличны от американской схемы.

Основной целью рецензируемой работы является разработка физико-химических основ процессов экстракции актинидов и долгоживущих продуктов деления из кислотных и карбонатно-щелочных сред с использованием каликсаренов.

Автором проведён систематический поиск соединений, которые могли бы обеспечить экстракционное выделение радионуклидов из азотнокислых и карбонатно-щелочных РАО, и проанализированы факторы, которые могут оказывать влияние на эффективность и избирательность изучаемых экстракционных систем.

Научная новизна полученных экспериментальных данных не вызывает сомнений.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современного аналитического оборудования, применением различных методов исследования, а также апробацией основных результатов работы на большом числе российских и международных конференций.

Работа имеет как теоретическое, так и практическое значение. Она хорошо оформлена и содержит достаточное количество иллюстративного материала. Автореферат диссертации правильно и достаточно полно отражает её содержание. Список публикаций по теме содержит 17 статей, опубликованных в российских и международных журналах, а также 2 патента.

Несмотря на то, что текст рецензии первоначальной редакции диссертации не содержал замечаний по существу работы, автором были внесены некоторые изменения для повышения её качества.

Так, например, в новой редакции было изменено название работы для более качественного отображения основных направлений исследований.

Также изменения были внесены в такие части работы как цель и задачи исследования, основные положения, выносимые на защиту, выводы (уменьшено их общее количество и проведены обобщения ряда формулировок). В предисловии к главе, посвящённой изучению комплексообразующей способности каликсаренов в гомогенной среде добавлена информация, касающаяся обоснования выбора в качестве

первоначального направления исследования свойств каликсаренов их поведения в гомогенной среде.

Проведена дополнительная работа по корректировке качества языка изложения (неудачные и жаргонные слова и выражения, опечатки).

Диссертационная работа М.Д. Караван «Функционализированные каликсарены: структура, экстракционные свойства и применение для фракционирования ВАО» по актуальности, объёму экспериментальных и теоретических данных, научной новизне и практической значимости отвечает всем требованиям, предъявляемым ВАК. Диссертация является законченной исследовательской работой, выполненной на высоком научном уровне, отвечает паспорту специальности 1.4.13 – радиохимия (химические науки) и может быть представлена к защите на диссертационном совете 24.1.195.01.

Рецензент:

Д.х.н., профессор



Степанов С.И.

Сведения о рецензенте:

Степанов Сергей Илларионович,

Доктор химических наук по специальности 05.17.02 - технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Профессор, заведующий кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

9(495)496-76-09

chao_step@mail.ru

Рецензия

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

Макроциклические лиганды и, в частности, соединения на основе каликсареновой платформы, уже показали свою эффективность в процессах экстракционного выделения редкоземельных и трансурановых элементов из сред сложного состава, в частности - азотнокислых рафинатов PUREX-процесса. Не менее интересным является фракционирование с их помощью карбонатно-щелочных отходов – как накопленных атомной промышленностью, так и потенциальных рафинатов технологии переработки ОЯТ в карбонатных средах (CARBEX-процесс). В этом смысле заявленная в первоначальной редакции работы цель – разработка научных основ процессов извлечения актинидов и продуктов деления из кислых и щелочных ВАО с помощью функционализированных каликсаренов – не вызывает сомнений.

Однако нельзя не отметить, что при прочтении материалов диссертации в первой редакции стала очевидна необходимость уточнения автором работы ряда формулировок. Ниже приведён перечень проведённых изменений.

1. Прежде всего, скорректировано название работы: вместо формулировки «Функционализированные каликсарены в процессах извлечения актинидов и продуктов деления» выбран вариант «Функционализированные каликсарены: структура, экстракционные свойства и применение для фракционирования ВАО», что более полно отражает ключевые направления исследований, представленных в диссертации.

2. Подверглись изменению формулировки цели и задач работы. Цель сформулирована как «разработка физико-химических основ процессов комплексообразования каликсаренов и экстракции актинидов и продуктов деления из кислотных и карбонатно-щелочных сред». Изменения в части формулировки задач исследования носят незначительный характер и проведены для корректировки языка изложения.

3. Основные положения, выносимые на защиту, также подверглись частичной корректировке, исходя из актуальности поставленных вопросов. Так, на первое место по значимости полученных экспериментальных данных по экстракции цезия и актинидов из карбонатно-щелочных сред поставлены данные по экстракции гидроксикаликс- и гидрокситиакаликсаренами цезия.

4. В главу, посвящённую изучению комплексообразующей способности каликсаренов в гомогенной среде добавлено пояснение, касающееся причин, по которым первоначальным направлением исследования свойств каликсаренов по отношению к ряду *f*-элементов было именно изучение их поведения в гомогенной среде таких растворителей, как метанол и ацетонитрил, не используемых в схемах экстракционного выделения радионуклидов из ВАО.

5. Проведена значительная корректировка текста раздела «Выводы»: сокращено их общее количество – с восьми до шести, они сформулированы с учётом уточнённой формулировки поставленной цели и задач исследования, сделаны более краткими и обобщёнными по своей структуре.

Также в новой редакции учтён ряд вопросов и замечаний, которые потребовали незначительных уточнений.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора (Глава 1), глав, посвящённых методикам исследования и результатам эксперимента (Главы 2 – 4), главы, в которой описаны испытания предлагаемых экстракционных систем на модельных и реальных ВАО ФГУП ПО «Маяк» (Глава 5), а также выводов и списка цитируемой литературы. Объёмные экспериментальные данные в виде таблиц представлены в приложении.

Сделанные замечания по первой редакции работы и внесённые в текст изменения не снижают общей высокой оценки диссертационной работы.

Диссертационная работа Караван М.Д. «Функционализированные каликсарены: структура, экстракционные свойства и применение для фракционирования ВАО» по актуальности, объёму экспериментальных данных, научной новизне и практической значимости соответствует всем требованиям, предъявляемым ВАК. Диссертация является законченной исследовательской работой, выполненной на высоком научном уровне, отвечает паспорту специальности 1.4.13 - «Радиохимия» (Химические науки) и может быть представлена к защите на диссертационном совете 24.1.195.01.

Сведения о рецензенте:

Туранов Александр Николаевич

Доктор химических наук (05.17.02)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твёрдого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук (ИФТТ РАН)

Ведущий научный сотрудник

142432, Черноголовка Московской области, ул. Акад. Осипьяна, 2, ИФТТ РАН

8(496)522-82-07

turanov@issp.ac.ru

Подпись д.х.н., ведущего научного сотрудника А.Н. Туранова удостоверяю.

Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного

учреждения науки Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна

Российской академии наук

кандидат физ-мат. наук



А.Н. Терещенко