

«Утверждаю»

Проректор Федерального государственного
Бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова»

 А.А. Федянин
«10» марта 2024 г.

Отзыв

ведущей организации

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет
имени М.В.Ломоносова» на диссертационную работу

Караван Марии Дмитриевны

на тему «Функционализированные каликсарены: структура, экстракционные
свойства и применение для фракционирования высокоактивных отходов»,
представленную на соискание учёной степени доктора химических наук
по специальности: 1.4.13 – Радиохимия

Актуальность темы исследования. Стратегия развития ядерной энергетики России предполагает в ближнесрочной перспективе возрастание вклада радиохимических технологий, таких, например, как переработка отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) и фракционирование радиоактивных отходов (РАО) с выделением урана, плутония, минорных актинидов, короткоживущих продуктов деления и других компонентов. Основная роль в выделении и разделении радионуклидов в промышленном масштабе принадлежит экстракционной технологии. Актуальным вопросом является выделение радионуклидов не только в классическом азотнокислом варианте (PUREX-процесс), но и для переработки щелочных отходов. К таковым в России относятся высокоактивные РАО из ёмкостей-хранилищ на ФГУП ПО «Маяк», а также потенциально высокоактивный щелочной рафинат разрабатываемого в качестве альтернативы PUREX-процессу КАРБЭКС-процесса переработки ОЯТ, в котором уран и плутоний

селективно переводятся в карбонатный раствор с последующей их очисткой от продуктов деления. Таким образом, актуальность работы связана с необходимостью поиска экстрагентов для выделения различных групп радионуклидов как из кислых, так и из щелочных сред.

Научная новизна работы определяется рядом новых фундаментальных наблюдений. Автором впервые получены экспериментальные данные по комплексообразованию каликсаренов, содержащих фосфиноксидные группы в верхнем или нижнем ободе, а также каликсарен-дифосфонатов в гомогенной среде, а также данные по экстракции актинидов и продуктов деления каликс- и тиакаликсаренами из азотнокислых сред и экстракции актинидов и цезия из карбонатно-щелочных сред с помощью тиакаликсаренов и гидроксикаликсаренов. Установлены взаимосвязи между структурой каликсаренов и их экстракционными свойствами по отношению к редкоземельным элементам, актинидам, цезию, технецию. Автором обнаружена способность фосфорилированных каликс[4]аренов и гидроксикаликс[6,8]аренов к мицеллообразованию, установлена связь размеров образующихся мицелл с эффективностью экстракции радионуклидов.

Теоретическая значимость работы заключается в получении автором новых сведений о процессах, происходящих при комплексообразовании фосфорилированных каликсаренов. Полученные экспериментальные результаты, такие как стехиометрия образующихся комплексов и величины их констант устойчивости, представляют собой значительный вклад в понимание физико-химических основ выделения и концентрирования радионуклидов.

Практическая значимость работы определяется возможностью использования предложенных методов выделения радионуклидов на предприятиях атомной отрасли (например, ФГУП ПО «Маяк») с целью экстракционной переработки радиоактивных отходов, а также в аналитических целях. Полученные экспериментальные данные представляют собой научную основу для процессов обращения с ВАО на предприятиях России.

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора (Глава 1), экспериментальной части (Главы 2 - 5), а также выводов и списка цитируемой литературы (265 наименований). Текст диссертации изложен на 307 страницах, содержит 146 рисунков и 68 таблиц. Все главы диссертации написаны логично, а полученные результаты имеют обоснованную интерпретацию.

Во введении обоснована актуальность темы работы, сформулирована её цель, основные направления исследования, поставленные задачи и защищаемые положения, отмечены её научная новизна и практическая значимость, представлены апробация работы, её структура и объём.

В обзоре литературы (Глава 1) рассмотрены особенности структуры каликсаренов и варианты её модификации для создания соединений, способных к эффективному выделению и концентрированию радионуклидов. Описаны детали процессов извлечения радионуклидов как из азотнокислых, так и из карбонатно-щелочных сред, приведены примеры использования различных производных каликсаренов для извлечения f -элементов, цезия и стронция. Автором отмечено, что исследования по применению каликсаренов для нужд радиохимии носят, в основном, сугубо прикладной характер и ограничены изучением кислотных сред.

Экспериментальная часть содержит 4 главы, посвящённые процессам комплексообразования и экстракции целевых радионуклидов (актинилов и долгоживущих продуктов деления) из различных сред, а также вопросам практического применения предлагаемых автором методов фракционирования реальных ВАО ФГУП ПО «Маяк». В силу того, что приведённые в диссертации экспериментальные исследования носят разнонаправленный характер, конкретные экспериментальные подходы и методики автор приводит непосредственно в каждой из глав в качестве отдельной методической составляющей.

В Главе 2 приведены данные, посвящённые комплексообразующей способности каликсаренов с фосфиноксидными и дифосфонатными функциональными группами по отношению к f -элементам. На основании изученных литературных источников автором высказано предположение, что в целом константы комплексообразования в гомогенных средах для ряда нециклических моно- и полидентатных соединений соотносятся с их экстракционной способностью в условиях жидкостной экстракции, то есть высокая устойчивость комплекса может служить маркером высокой экстракционной способности соединения. В качестве основного метода изучения комплексообразующей способности наиболее перспективных для выделения f -элементов выбрана изотермическая микрокалориметрия титрования, что позволило рассчитать стехиометрию и константы устойчивости образующихся комплексов, а также определить энтальпию и энтропию комплексообразования.

Глава 3 посвящена экстракционному выделению радионуклидов из азотнокислых сред. Подробно описаны методы и инструменты исследования. Экспериментально установлено, что для экстракции радионуклидов из азотнокислых сред наиболее эффективными являются каликс[4]арены и тиакаликсарены с фосфиноксидными заместителями в верхнем ободе. В случае водорастворимых каликс[4]арен-диалкил-фосфиноксидов подтверждена мицеллярная природа их водных растворов и установлена зависимость эффективности извлечения радионуклидов от размера образующихся мицелл. На основании этих данных автором разработан и проверен метод выделения и концентрирования радионуклидов водорастворимыми каликс[4]арен-диалкил-фосфиноксидами в аналитических целях.

В Главе 4 приведены экспериментальные данные по выделению актинидов и цезия из карбонатно-щелочных сред и на их основании выбраны наиболее перспективные соединения как для одновременного извлечения америция и цезия (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), так и для разделения редкоземельных (РЗЭ) и трансплутониевых (ТПЭ) элементов (производные тиакаликс[4]аренов с коэффициентом разделения пары $Am/Eu > 40$, Am/Cm – от 3 до 8). При этом также экспериментально установлена зависимость между эффективностью экстракции радионуклидов гидроксикаликс[8]аренами и степенью агрегации экстрагента в растворе.

Особый интерес представляют результаты исследований, представленные в **Главе 5**, так как они посвящены вопросам возможного практического применения изученных экстракционных систем на радиохимических предприятиях. Как показывают приведённые в работе экспериментальные данные, автором была проведена проверка предложенных методов фракционирования азотнокислых ВАО с помощью фосфорилированного каликс[4]арена С67, а также методов выделения радионуклидов из щелочных ВАО ФГУП ПО «Маяк». Наибольшее практическое значение имеют результаты динамических испытаний экстракционной системы на основе гидроксикаликс[6]арена ИН6, поскольку показали, что данный экстрагент на 10 ступенях экстракции и 6 ступенях реэкстракции позволяет достичь коэффициента очистки от цезия-137 > 500 при 10-кратном его концентрировании в реэкстракте. Преимущество предлагаемого подхода автор видит в том, что он позволяет перевести

отходы в категорию низкоактивных и упростить их последующую финальную изоляцию.

Диссертация и автореферат написаны понятным, хорошим языком. Автореферат в полной мере отражает цели, задачи, основные положения диссертации и полностью соответствует ей по содержанию и выводам.

О замечаниях и вопросах по работе.

1. С чем связан эндотермический эффект на термограммах калориметрического титрования?

2. Чем может объясняться способность одних и тех каликсаренов образовывать комплексы состава M_2L , ML и ML_2 для разных катионов (см., например, табл. 2.2.2-1)?

3. Какая структура предполагается для комплексов состава M_2L ? В целом, при описании стехиометрии различных комплексов как с катионами, так и пертехнетат-анионом полезно приводить предполагаемое строение подобных комплексов. В частности, такое сравнение было бы полезно для объяснения причин разной эффективности извлечение $Eu(III)$ и $Th(IV)$ разными каликсаренами (см. рис. 3.1.1.-11 и 3.1.1-16).

4. При описании различной способности экстрагировать различные металлы удобно сравнивать не только зависимости коэффициентов распределения от кислотности, но и коэффициентов разделения соответствующих элементов. Это позволило бы избежать фраз «...экстрагируют... с примерно одинаковой эффективностью» и т.п.

5. Какова теоретическая радиолитическая устойчивость использованных каликсаренов (помимо ТКА и ТБ8)?

6. Не пронумерованы математические формулы, что затрудняет их поиск. Также в некоторых формулах некорректно отображены математические действия, что, однако, не снижает понимание формул.

7. По тексту есть ряд редакционных замечаний (например, расположение значений и единиц измерений на разных строках, неправильная нумерация рисунков и др.).

Приведённые замечания, тем не менее, не оказывают существенного влияния на общую положительную оценку диссертационной работы.

Публикации. Полученные экспериментальные результаты и выводы в полном объеме опубликованы в 17 научных статьях (15 статей в изданиях, рекомендованных ВАК, соответствующих категориям K1 и K2), 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.

Апробация. Основные результаты диссертации представлены на российских и международных конференциях и опубликованы в более чем 20 тезисах докладов в сборниках трудов этих конференций.

Заключение. В диссертационном исследовании Караван М.Д. приведено решение актуальной проблемы разработки физико-химических основ процессов экстракционного выделения актинидов и долгоживущих продуктов деления из азотнокислых и карбонатно-щелочных сред с помощью нового класса каликсареновых экстрагентов, проведено систематическое исследование их свойств и определены области их возможного аналитического и технологического применения.

В отношении возможных мест применения результатов диссертационной работы:

- результаты могут быть использованы на ФГУП ПО «Маяк и других предприятиях Госкорпорации «Росатом» при разработке технологий разделения РЗЭ и ТПЭ, разделения америция и кюрия, а также обращения с высокоактивными отходами в соответствии с ключевыми вопросами стратегии развития ядерной энергетики России в ближнесрочной перспективе;

- они также представляют интерес для разрабатываемого в РХТУ им. Д.И. Менделеева КАРБЭКС-процесса переработки ОЯТ в карбонатных средах;

- результаты, представленные в диссертации, могут использоваться в учебных курсах для магистров и аспирантов, проходящих обучение по специальности 1.4.13 – Радиохимия.

Тема и содержание работы соответствуют профилю Совета по специальности 1.4.13 – радиохимия, а именно следующим направлениям 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.

Таким образом, диссертация Караван Марии Дмитриевны по своей актуальности, научной новизне, объёму выполненных исследований, практической значимости полученных результатов является научно-

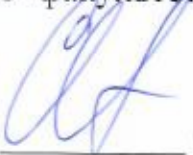
квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи о создании физико-химических основ процессов экстракционного выделения актинидов и долгоживущих продуктов деления из азотнокислых и карбонатно-щелочных сред с помощью нового класса перспективных соединений с каликсареновой платформой и их применения в аналитических и технологических целях, что полностью соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, установленным в п. 9 Постановления правительства РФ «О порядке присуждения ученых степеней» от 24.09.2013 N 842 в ред. от 25.01.2024 (вместе с «Положением о присуждении ученых степеней»), а её автор, Караван Мария Дмитриевна, заслуживает присуждения искомой степени доктора химических наук по специальности 1.4.13 – Радиохимия.

Отзыв ведущей организации подготовил Петров Владимир Геннадьевич, кандидат химических наук по специальности 02.00.14 – Радиохимия, доцент, заведующий лабораторией дозиметрии и радиоактивности окружающей среды.

 В.Г. Петров

Отзыв заслушан и утверждён на заседании кафедры радиохимии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, протокол заседания № 150 от «07» февраля 2024 г.

Заведующий кафедрой радиохимии Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова
академик РАН, проф.

 С.Н. Калмыков

Почтовый адрес: 119991, Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3

Телефон: +7-495-939-31-86

Электронная почта: stepan@radio.chem.msu.ru

Секретарь заседания, ст. преп.

 О.В. Дубовая

И.о. зам. декана Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова по научной работе, д.х.н.

 И.А. Родин



**МОСКОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ
имени
М.В.ЛОМОНОСОВА
(МГУ)**

Ленинские горы, Москва,
ГСП-1, 119991
Телефон: 939-10-00
Факс: 939-01-26

Председателю диссертационного совета
№ 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)
академику Б.Ф. Мясоедову

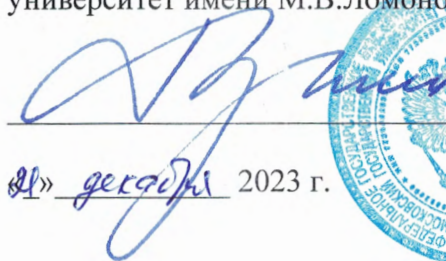
21.12.2023 № 1036-23/013-03

На № _____

СОГЛАСИЕ
ведущей организации

В ответ на Вашу просьбу № 13110-18-6603 от 13.12.2023 г., Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» дает согласие выступить в качестве ведущей организации и предоставить отзыв на диссертацию Караван Марии Дмитриевны на тему «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.

Проректор Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова»


А.А. Федоткин

21 декабря 2023 г.





Сведения о ведущей организации

по диссертации Караван Марии Дмитриевны

Функционализированные каликсарены: структура, экстракционные свойства и применение для фракционирования высокоактивных отходов

по специальности – 1.4.13 – радиохимия

на соискание учёной степени доктора химических наук

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	МГУ имени М.В.Ломоносова или МГУ
Полное наименование факультета и кафедры	
Почтовый индекс, адрес организации	119991, Российская Федерация, Москва, Ленинские горы, д. 1, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова
Веб-сайт	www.msu.ru
Телефон	(495) 939-10-00
Адрес электронной почты	info@rector.msu.ru
Список основных публикаций работников структурного подразделения, составляющего отзыв, за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	1. Avagyan N.A., Lempert P.S., Roznyatovsky V.A., Evsiunina M.V., Matveev P.I., Gerasimov M.A., Lyssenko K.A., Goncharenko V.E., Khrustalev V.N., Dorovatovskii P.V., Tarasevich B.N., Yakushev A.A., Averin A.D., Gloriov I.P., Petrov V.G., Ustynyuk Yu.A. and Nenajdenko V.G. <i>4-Oxo-7-fluoro-1,10-phenanthroline-2,9-diamides: Synthesis, Structural Features, Lanthanide Complexes, and Am(III)/Ln(III) Solvent Extraction</i> // Inorganic Chemistry, 2023, 62 (43), 17721-17735. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.3c02371 2. Yatsenko A.V., Evsiunina M.V., Nelyubina Yu.V., Isakovskaya K.L., Lempert P.S., Matveev P.I., Petrov V.G., Tafeenko V.A., Aldoshin A.S., Ustynyuk Yu.A., Nenajdenko V.G. <i>Unusual</i>

lanthanoid contraction in crystal structures of 1,10-phenanthroline-2,9-diamides complexes with lanthanoid and yttrium trinitrates and the effect of chlorine substituents // **Polyhedron**, V. 243, 2023, 116526. DOI: 10.1016/j.poly.2023.116526

3. Leksina U.M., Shishov A.Y., Mulloyarova V.V., Puzyk A.M., Tolstoy P.M., Vokuev M.F., Glushkov E.D., Petrov V.G., Matveev P.I. *A new deep eutectic solvent based on diphenylguanidine for the effective extraction of pertechnetate anion* // **Separation and Purification Technology**, V. 316, 2023, 123824. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.123824

4. Lemport P.S., Petrov V.S., Matveev P.I., Leksina U.M., Roznyatovsky V.A., Gloriozov I.P., Yatsenko A.V., Tafeenko V.A., Dorovatovskii P.V., Khrustalev V.N., Budylin G.S., Shirshin E.A., Markov V.Yu., Goryunkov A.A., Petrov V.G., Ustynyuk Y.A., Nenajdenko V.G. *First 24-Membered Macrocyclic 1,10-Phenanthroline-2,9-Diamides - An Efficient Switch from Acidic to Alkaline Extraction of f-Elements* // **Int. J. Mol. Sci.**, 2023, 24(12), 10261. DOI: 10.3390/ijms241210261

5. Maliutin A.S., Kovalenko N.A., Nesterov A.V., Petrov V.G. and Uspenskaya I.A. *Thermodynamic Model of the $H_2O-H_2SO_4-UO_2SO_4$ System Incorporating Novel Experimental Data on Water Activity* // **J. Chem. Eng. Data**, 2023, 68, 5, 1115–1122. DOI: 10.1021/acs.jced.3c00061

6. Kuzmenkova N., Rozhkova A., Egorin A., Tokar E., Grabenko E., Shi K., Petrov V., Kalmykov S. Hou X. *Analysis of sedimentation processes in Lake Khanka (Xingkaihu) and Amur Bay using ^{137}Cs and $^{210}Pb_{ex}$ tracers* // **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 2023, 332(4), pp. 959–971. DOI: 10.1007/s10967-023-08813-8

7. Lemport P.S., Evsiunina M.V., Matveev P.I., Petrov V.S., Pozdeev A.S., Khult E.K., Nelyubina Yu.V., Isakovskaya K.L., Roznyatovsky V.A., Gloriozov I.P., Tarasevich B.N., Aldoshin A.S., Petrov V.G., Kalmykov S.N., Ustynyuk Yu A., Nenajdenko V.G. *2-Methylpyrrolidine derived 1,10-phenanthroline-2,9-diamides: promising extractants for Am(III)/Ln(III) separation* // **Inorganic Chemistry Frontiers**, № 9, 4402–4412. DOI: 10.1039/D2QI00803C

8. Ustynyuk Y.A., Zhokhova N.I., Gloriozov I.P., Matveev P.I., Evsiunina M.V., Lemport P.S., Pozdeev A.S., Petrov V.G., Yatsenko A.V., Tafeenko V.A., Nenajdenko V.G. *Competing Routes in the Extraction of Lanthanide Nitrates by 1,10-Phenanthroline-2,9-diamides: An Impact of Structure of Complexes on the Extraction* // **Int. J. Mol. Sci.**, 2022, 23(24), 15538. DOI: 10.3390/ijms232415538

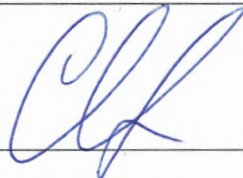
9. Konopkina E., Matveev P.I., Shi Weiqun, Kirsanova A.A., Chernysheva M.G., Sumyanova T., Domnikov K.S., Huang Pin-Wen, Kalmykov S., Petrov V.G., Borisova N.E. *Pyridine-di-phosphonates as chelators for trivalent f-elements: kinetics, thermodynamic and interfacial study of Am(III)/Eu(III) solvent extraction* // **Dalton Trans.**, 2022, 51, 11180–11192, DOI: 10.1039/D2DT01007K

10. Rozhkova A.K., Kuzmenkova N.V., Sibirtsev A.M., Petrov V.G., Shi Keliang L., Hou Xiaolin L., Kalmykov Stepan N. *Simultaneous separation of actinides and technetium from large volumes of natural water for their determination* // **Radioanal Nucl Chem.**, 331, 2037–2044 (2022). DOI: 10.1007/s10967-022-08274-5

11. Mitrofanov A., Andreadi N., Matveev P., Zakirova G., Borisova N., Kalmykov S., Petrov V. *An(III)/Ln(III) solvent extraction: Theoretical and experimental investigation of the role of ligand conformational mobility* // **Journal of Molecular Liquids**, V.325, 2021, 115098. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.115098
12. Matveev P.I., Mohapatra P.K., Kalmykov S.N., Petrov V.G. *Solvent extraction systems for mutual separation of Am(III) and Cm(III) from nitric acid solutions. A review of recent state-of-the-art* // **Solvent Extraction and Ion Exchange**, 39:7, 679-713. DOI: 10.1080/07366299.2020.1856998
13. Matveev P.I., Huang Pin-Wen, Kirsanova A.A., Ananyev I.V., Sumyanova T.B., Kharcheva A.V., Khvorostinin E.Yu, Petrov V.G., Shi Wei-Qun, Kalmykov S.N., Borisova N.E. *Way to enforce the selectivity via sterical hindrance: the improvement of Am(III)/Eu(III) solvent extraction by loaded diphosphonic acid esters* // **Inorg. Chem.**, 2021, 60, 19, 14563–14581. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c01432
14. Matveev P., Petrov V. *Solvent Extraction of Didymium by TBP, Aliquat 336 and HDEHP in The Presence of Ca(NO₃)₂* // **Appl. Sci.**, 2020, 10(6), 2032. DOI: 10.3390/app10062032
15. Nazarchuk E.V., Ikhlaynen Y.A., Charkin D.O., Siidra O.I., Petrov V.G., Kalmykov S.N., Borisov A.S. *Effect of solution acidity on the structure of amino acid-bearing uranyl compounds* // **Radiochimica Acta**, V.107, №4, 2019, pp. 311-325. DOI: 10.1515/ract-2018-3050

Зав. кафедрой радиохимии

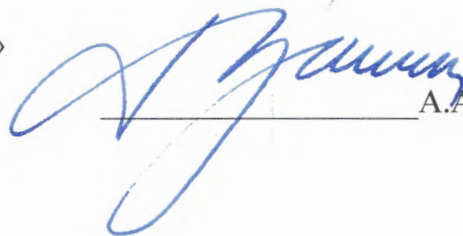
Химического факультета, академик РАН

 С.Н. Калмыков

Зам. декана химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова
по научной работе, д.х.н.

 М.Э. Зверева

Проректор Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»
д.ф.-м.н.

 А.А. Федянин