

на правах рукописи



КАРАВАН МАРИЯ ДМИТРИЕВНА

**ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ КАЛИКСАРЕННЫ:
СТРУКТУРА, ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И
ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ
ВЫСОКОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ**

1.4.13 - Радиохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

**Санкт-Петербург
2023**

Работа выполнена в АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»

Научный консультант: **Смирнов Игорь Валентинович** доктор химических наук

Официальные оппоненты: **Кулюхин Сергей Алексеевич**, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук» (ИФХЭ РАН), заместитель директора по научной работе

Степанов Сергей Илларионович, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ), заведующий кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе

Туранов Александр Николаевич, доктор химических наук, Федеральное бюджетное учреждение науки «Институт физики твёрдого тела имени Ю.А. Осипяна Российской академии наук» (ИФТТ РАН), ведущий научный сотрудник лаборатории квантовых кристаллов

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ)

Защита состоится «28» марта 2024 г. в 14.00 на заседании 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) по адресу: 119991, Москва, ул. Косыгина, д. 19.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГЕОХИ РАН и на сайте http://www.geokhi.ru/Thesis/2023/Докторские/Караван_МД/Диссертация_Караван_МД.pdf. Текст автореферата размещён на сайте ВАК Минобрнауки России <https://vak.minobrnauki.gov.ru/main>.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах, заверенные печатью учреждения, просим направлять ученому секретарю совета по адресу 119991, Москва, ул. Косыгина, д. 19, а также на e-mail elena.zakharchenko@gmail.com

Автореферат разослан « » 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук

Е.А. Захарченко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

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.

Цель работы

Разработка физико-химических основ процессов экстракции актинидов и долгоживущих продуктов деления из кислотных и карбонатно-щелочных сред с использованием каликсаренов.

Задачи исследования

- 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.

Направления исследования

- изучение корреляций между экстракционными свойствами различных типов функционализированных каликсаренов и особенностями их структуры (размер полости каликсарена, положение, вид и количество функциональных групп, замена метиленовых «мостиков» на серусодержащие, и т.д.);
- выявление механизмов формирования сольватов, образующихся при экстракции радионуклидов изучаемыми каликсаренами;

- определение стехиометрии комплексов и выявление движущих сил процесса комплексообразования f -элементов с каликсаренами;
- установление размеров мицелл, образующихся в растворах каликсаренов, и изучение их влияния на эффективность экстракции радионуклидов такими системами;
- разработка и экспериментальная проверка технологических схем извлечения радионуклидов из реальных ВАО ФГУП ПО «Маяк» с помощью изученных каликсаренов.

Научная новизна

▪ Впервые 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.

▪ 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

▪ 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.

Методология и методы исследования

В работе использованы методы экспериментальной радиохимии и аналитической химии, в том числе:

- спектрофотометрия видимой и УФ-области, а также изотермическая микрокалориметрия титрования - для изучения комплексообразования с катионами металлов в гомогенных средах (тепловые эффекты детектировались с помощью монитора тепловой активности TAM 2277, микрокалориметрическое титрование проводилось последовательными инъекциями раствора $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ в раствор лиганда, время между инъекциями составляло 10 - 15 мин, полученные экспериментальные данные обрабатывались с помощью специализированного ПО - DIGITAM 4.1);

- α -, β - и γ -спектрометрия - для радиометрического определения активности изучаемых радионуклидов (коэффициенты распределения рассчитывались по формуле

$D = \frac{A_{org}}{A_{aq}}$, где A_{org} и A_{aq} - удельная активность радионуклида в

органической и водной фазах соответственно);

- динамическое рассеяние света (ДРС), атомная силовая микроскопия (АСМ), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) - для определения размеров и формы мицелл каликсаренов с радионуклидами. ДРС изучали на приборах PhotoCorComplex (Milton Roy, США) и Malvern Instrument ZetaSizerNano (Malvern Instruments, Англия). Эффективный гидродинамический радиус (R_h) рассчитывался по соотношению Эйнштейна – Стокса. АСМ-визуализация образующихся в растворе мицелл проводилась с использованием техники прерывистой контактной АСМ и выполнялась при низких значениях силы. ПЭМ-изображения получали при ускоряющем напряжении 80 кВ на микроскопе НТ 7700 (Hitachi, Япония).

- ультразвуковое диспергирование с последующим электрохимическим осаждением радионуклида на стальной мишени - для извлечения радионуклидов из мицеллизированной фазы и концентрирования их в аналитических целях. Разделение мицеллизированной и водной фаз проводилось методом центробежной ультрафильтрации в пробирках с мембранами Amicon (диаметр пор 0,45 – 3 кДа). Влияние ультразвука на степень диспергирования мицелл проводилось с использованием ультразвуковой ванны Elmasonic S40 (частота ультразвука 37 кГц) и в звуковом диапазоне частот – на акустической системе MS691. Электрохимическое осаждение ^{241}Am проводилось из раствора этанола в присутствии 0,1 моль/л гексафторфосфата фосфония $[\text{PH}_4]^+\text{PF}_6^-$.

Основные положения, выносимые на защиту

1. стехиометрия и термодинамические параметры комплексообразования f -элементов с фосфорилированными каликсаренами в метаноле и ацетонитриле;

2. закономерности влияния структуры каликсарена на экстракцию РЗЭ, актинидов и технеция фосфорилированными каликс- и тиакаликсаренами из азотнокислых сред;

3. закономерности влияния структуры каликсарена на экстракцию цезия и актинидов гидроксикаликс- и гидрокситиакаликсаренами из карбонатно-щелочных сред;

4. зависимость эффективности экстракции радионуклидов функционализированными гидроксикаликс[8]аренами от степени агрегации экстрагента;

5. мицеллярная природа водорастворимых каликс[4]арендиалкил-фосфиноксидов и зависимость эффективности извлечения радионуклидов от размера мицелл;

6. применение водорастворимых каликсарен-фосфиноксидов для выделения и концентрирования радионуклидов в аналитических целях;

7. применение функционализированных каликсаренов для выделения и разделения радионуклидов.

Степень достоверности результатов научных исследований

Работа выполнена на современном экспериментальном уровне, используемые методики исследования и проведённые расчёты являются корректными. Измерения проводились на сертифицированном оборудовании в России (АО «Радиевый 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. Кюрьена), 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.

Апробация работы

Основные результаты данной диссертационной работы были представлены соискателем на следующих научных мероприятиях: 10-я международная конференция SIS'03 "Separation of Ionic Solutes" (Высокие Татры, Словакия, 6 – 11 сентября 2003 года), украинско-польско-молдавский симпозиум по супрамолекулярной химии (Киев, Украина, 24 – 27 ноября

2003 года), 6-я международная конференция по ядерной химии и радиохимии NRC6 “Advances in Nuclear and Radiochemistry” (Аахен, Германия, 29 августа – 3 сентября 2004 года), XIII Российская конференция по экстракции (Москва, Россия, 19 – 24 сентября 2004 года), Всероссийская конференция «Физико-химические основы новейших технологий XXI века» (Москва, Россия, 30 мая - 4 июня 2005 года), IX международная студенческая конференция «Полярное Сияние - 2006» (Санкт-Петербург, 30 января – 4 февраля 2006 года), Международная летняя школа Supramolecular Systems in Chemistry and Biology“ (Туапсе, 25 – 29 сентября 2006 года), международная конференция 15th Pacific Basin Nuclear Conference (Сидней, Австралия, 15 – 20 октября 2006 года), V Российская конференция «Радиохимия-2006» (Дубна, Россия, 23 – 28 октября 2006 года), XV международная конференция по соединениям фосфора ICCPC-XV (Санкт-Петербург, 25 – 30 мая 2008 года), I международный симпозиум SNCTA-2008 “Supramolecular and Nanochemistry: Towards Applications” (Харьков, Украина, 25 – 29 августа 2008 года), 3-я международная летняя школа Supramolecular Systems in Chemistry and Biology“ (Туапсе, 6 – 10 сентября 2010 года), VIII International Symposium “Design and Synthesis of Supramolecular Architectures” (Казань, Россия, 25 – 29 апреля 2016 года), IX Российская конференция с международным участием по радиохимии «Радиохимия-2018» (Санкт-Петербург, Россия, 17 – 21 сентября 2018 года), XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry (Санкт-Петербург, Россия, 9 – 13 сентября 2019 года).

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 17 статей в изданиях, входящих в перечень рецензируемых научных изданий ВАК (из них 15 статей в изданиях, рекомендованных ВАК, соответствующих категориям K1 и K2), 2 патента и 20 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, литературного обзора (Глава 1), содержащего основную информацию об объектах

исследования и проблемах, связанных с извлечением радионуклидов из различных сред, глав, посвящённых непосредственно 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 (265 наименований). Так как исследования предлагаемых в работе экстракционных систем в большинстве случаев носят разнонаправленный характер, конкретные методики, с помощью которых были получены экспериментальные данные, приведены в каждой главе в качестве отдельной методической составляющей. Текст диссертации изложен на 307 страницах, содержит 146 рисунков и 68 таблиц.

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».

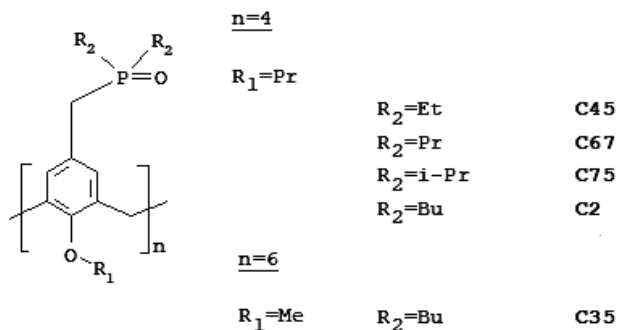
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность работы, её научная новизна и практическая значимость, сформулирована цель работы, и определены её задачи.

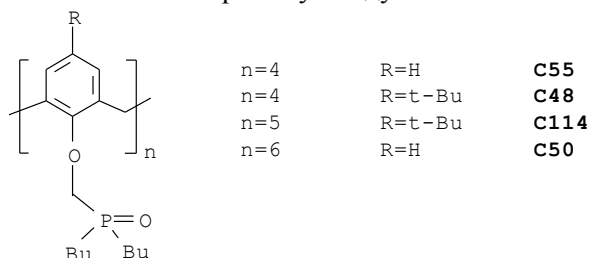
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР представляет собой краткое изложение результатов исследований в области поиска экстрагентов для выделения различных групп радионуклидов из кислотных и щелочных сред. Глава состоит из трёх разделов: в первом дан системный анализ открытых публикаций относительно применения каликсаренов и их производных при создании макроциклических лигандов для извлечения радионуклидов. Во втором и третьем разделах дана подробная характеристика химических форм существования изучаемых радионуклидов в кислотных и карбонатно-щелочных средах, и описаны некоторые особенности, которые необходимо учитывать при разработке экстракционных способов выделения данных радионуклидов.

Глава 2. ПРОЦЕССЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ АКТИНИДОВ И РЗЭ ФОСФОРИЛИРОВАННЫМИ КАЛИКСАРЕНАМИ В ГОМОГЕННЫХ СРЕДАХ

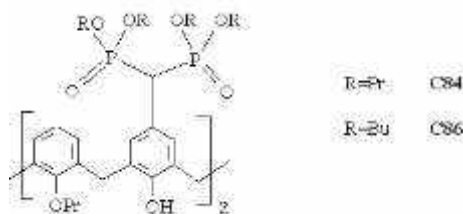
Основные результаты данной главы изложены в публикациях [5, 41]. Глава описывает процессы комплексообразования, происходящие в среде метанола и ацетонитрила между каликсаренами, содержащими фосфиноксидные и дифосфонатные функциональные группы (Рис. 1), и катионами лантанидов (La^{3+} , Eu^{3+} , Yb^{3+}), Th^{4+} , UO_2^{2+} . Так как предварительный скрининг лигандов показал, что они могут быть эффективны по отношению к Ln(III) - An(III) , и эта эффективность зависит от структурных особенностей, предполагалось, что структурные различия найдут отражение в спектральных данных.



Каликс[n]арены, замещённые фосфиноксидными группами по верхнему ободу



Каликс[n]арены, замещённые фосфиноксидными группами по нижнему ободу



Каликсарен-дифосфонаты

Рисунок 1. Структурные формулы изученных каликс[n]-аренов с фосфиноксидными и дифосфонатными группами.

Спектрофотометрия видимой и УФ-области для данных объектов показала себя недостаточно информативной: в ряде случаев все предлагаемые модели комплексов были эквивалентны, и никаких видимых корреляций со структурой лигандов не отмечалось. Поэтому основной массив данных получен для Eu^{3+} и UO_2^{2+} с помощью изотермической

микрокалориметрии титрования, позволившей оценить термодинамические характеристики процесса комплексообразования - энтальпию комплексообразования (ΔH) и энтропию ($T\Delta S$), стехиометрию образующихся комплексов, величины констант устойчивости $\log \beta$, а также возможные причины стабилизации комплексов.

Изучение комплексообразующей способности **каликс[4]аренов с фосфиноксидными группами в верхнем ободу** показало, что и в метаноле, и в ацетонитриле с катионами Eu^{3+} и UO_2^{2+} образуются преимущественно комплексы со стехиометрией 1:1. Иногда им сопутствуют комплексы 2:1, что согласуется с имеющимися литературными данными по изучению образования комплексов лантанидов с каликсаренами, замещёнными карбамоилфосфиноксидными группами по верхнему ободу – в растворе и в твёрдом состоянии.

Анализ термодинамических характеристик процесса комплексообразования показал, что стабилизация образующихся комплексов сильно отличается при переходе от одного растворителя к другому, а также в зависимости от катионов (Рис. 2).

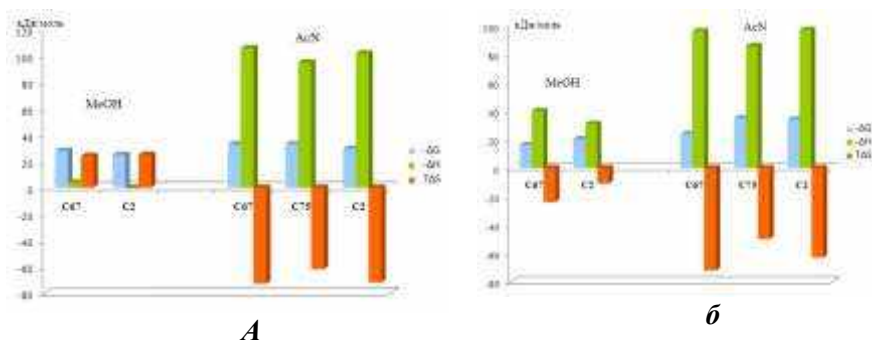


Рисунок 2. Энергетические диаграммы комплексообразования европия (а) и уранил-нитрата (б) в MeOH и AcN.

При образовании комплексов каликсаренов с европием (Рис. 2а) устойчивость комплексов 1:1 определяется энтропией в метаноле, но энтальпией в ацетонитриле. В метаноле должна быть преодолена сильная сольватация лиганда и катиона, в менее сольватирующем ацетонитриле очень низкие значения

энтропии ($-73 < T\Delta S < -62$ кДж/моль) могут свидетельствовать о реорганизации лиганда во время комплексообразования.

Для комплексов с ионом уранила (Рис. 2б) ситуация в обоих растворителях очень похожа, поскольку энтальпийный вклад доминирует и в метаноле, и в ацетонитриле. Отрицательные значения энтропии означают, что происходит реорганизация лиганда при комплексообразовании и потере степеней свободы.

Природа заместителя в функциональных группах не оказывает значительного влияния на термодинамические параметры комплексообразования.

Для каликс[п]аренов с фосфиноксидными группами в нижнем ободе установлено, что степень конденсации оказывает влияние на устойчивость образующихся комплексов каликсарена с европием: сравнение комплексообразования тетрамера **C55** и гексамера **C50** в метаноле показывает снижение устойчивости комплексов европия состава 1:1 с 4,5 до 2,9 логарифмических единиц. Аналогичная зависимость наблюдается и для уранильного комплекса, устойчивость которого снижается с 4,7 до 3,26 логарифмических единиц.

Сравнение значений констант устойчивости в случае извлечения урана показывает, что $\log \beta$ для комплекса с *пара*-замещенным **C48** выше (5,1 вместо 4,7 логарифмических единиц).

Общая тенденция при переходе от метанола к ацетонитрилу заключается в повышении устойчивости комплексов, за исключением **C55**, комплекс которого с европием немного менее устойчив в ацетонитриле (4,14 логарифмических единиц), чем в метаноле (4,5 логарифмических единиц).

В ацетонитриле стехиометрия комплексов с уранилом неодинакова: 2:1 для тетрамера **C55** и 1:1 для гексамера **C50**. С **C114** устойчивость комплексов 1:1 с европием увеличивается с $\log \beta = 4,8$ в метаноле до $\log \beta = 7$ в ацетонитриле, причём при этом в ацетонитриле образуются и комплексы 2:1. С уранилом устойчивость комплекса 1:1 в ацетонитриле в десять раз выше, чем в метаноле.

Энергетические диаграммы комплексообразования для европия показывают различия в движущих силах стабилизации соответствующих комплексов в метаноле и ацетонитриле (Рис. 3а).

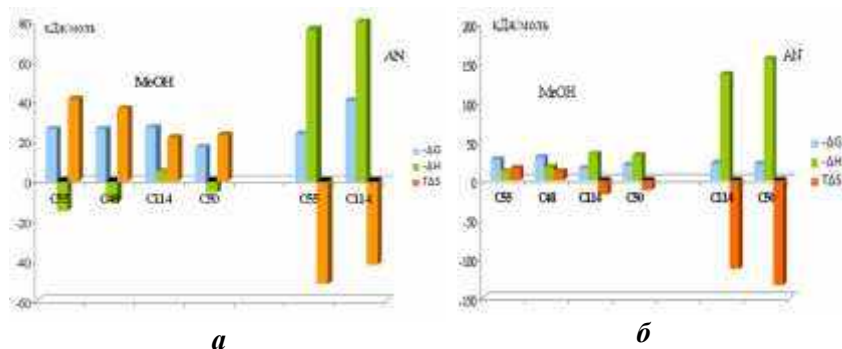


Рисунок 3. Энергетические диаграммы комплексообразования европия (а) и уранил-нитрата (б) в MeOH и AcN.

Стабилизация комплексов европия 1:1 в метаноле, как правило, имеет энтропийное происхождение ($T\Delta S > 0$) с отрицательными значениями $-\Delta H$. Отсутствие или наличие *n*-*трет*-бутильной группы в тетрамере (сравнение **C50** с **C48**) не оказывает большого влияния на термодинамические параметры, но есть эффект компенсации между вкладом энтальпии ($-\Delta H$), который увеличивается от тетрамеров к пентамеру **C114**, с энтропийным вкладом ($T\Delta S$), который уменьшается. В ацетонитриле стабилизация осуществляется исключительно за счет энтальпии, причем эти вклады гораздо более важны, чем в метаноле, как и ожидалось для менее сольватирующего растворителя.

Более высокая устойчивость комплексов 1:1 уранил-иона в метаноле с тетрамером обусловлена благоприятным вкладом энтальпии и энтропии (Рис. 3б). Усиление связывания из-за большего количества областей связывания при переходе от пента- к гексамеру уравнивается конформационной реорганизацией.

Для пары структурно близких **каликсарен-дифосфонатов** **C84** и **C86**, проявивших наибольшее различие в свойствах при скрининге их экстракционной способности по отношению к ^{241}Am и ^{152}Eu , исследование комплексообразующей способности имело целью объяснить anomalous поведение соединения **C84** ($R = \text{Pr}$), наблюдаемое при экстракции. Интерпретация результатов микрокалориметрического титрования показала образование с европием комплекса 1:2 с **C84** и 1:1 с **C86**. В

случае уранил-иона с обоими лигандами наблюдалось образование комплексов 1:2. Доминирующий состав сольватов при жидкостной экстракции в *м*-НБТФ, по-видимому, ML.

Для комплексов европия 1:1 (Рис. 4а) с каликсарен-дифосфонатами энтропийный вклад становится неблагоприятным в ацетонитриле из-за более низкой сольватации, как и для каликсарен-фосфиноксидов.

Стабилизация комплексов 1:2 уранила с обоими лигандами в метаноле (Рис. 4б) происходит из благоприятных условий энтальпии и энтропии, тогда как для комплекса 1:2 **C84** с европием это происходит только из-за энтропии, которая перекрывает неблагоприятный вклад энтальпии.

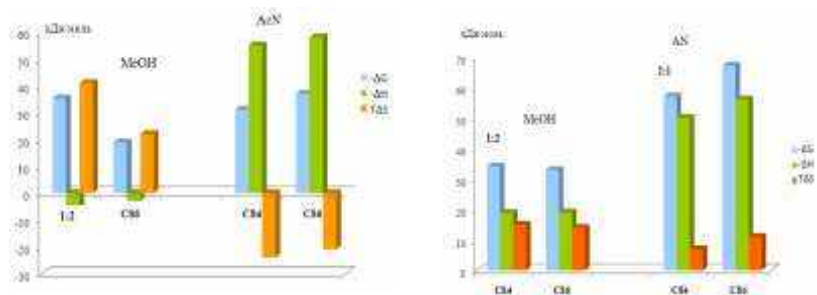


Рисунок 4. Энергетические диаграммы комплексообразования европия (а) и уранил-нитрата (б) в MeOH и AcN.

Калориметрическое титрование, таким образом, оказалось очень полезным для демонстрации образования различных типов комплексов и определения их термодинамических параметров ($-\Delta G$), ($-\Delta H$) и $T\Delta S$. Каликсарен-фосфиноксиды с функциональными группами в верхнем или нижнем ободе обычно образуют комплексы 1:1 с Eu^{3+} и UO_2^{2+} , а в некоторых случаях - комплексы 2:1. Показано, что природа заместителей не находит выраженного отражения в величинах термодинамических параметров, в отличие от степени конденсации, которая индуцирует более наглядные изменения. Для каликсарен-дифосфонатов были рассчитаны различные варианты стехиометрии в зависимости от катиона, растворителя и заместителя в лиганде. Однако данные, полученные для производного **C84**, не объясняют его исключительно высокой

экстракционной способности по отношению к америцию и европию.

Природа стабилизации комплексов для двух катионов совершенно различно и зависит от растворителя. В то время как энтропийные условия обычно благоприятны в метаноле для комплексов европия, энтропийные вклады выраженно отрицательны и, следовательно, неблагоприятны в ацетонитриле. Это указывает на важность сольватации/десольватации в процессах комплексообразования. Напротив, стабилизация уранильных комплексов в основном зависит от энтальпии в обоих растворителях.

Глава 3. ВЫДЕЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ СРЕД С ПОМОЩЬЮ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ КАЛИКСАРЕНОВ

Основные экспериментальные данные, описанные в Главе 3, опубликованы в статьях [2, 4 – 6, 8] и работе [40]. Глава посвящена изучению экстракционных характеристик функционализированных каликс- (Рис. 1) и тиакаликсаренов (Рис. 7) по отношению к трёхвалентным РЗЭ, актинидам, а также технецию при извлечении их из азотнокислых сред.

Было установлено, что каликс[n]арены с фосфиноксидными группами в верхнем ободе проявляют различную экстракционную способность по отношению к изучаемым радионуклидам в зависимости от своих структурных особенностей и особенностей извлекаемых радионуклидов. Вклад различных структурных особенностей лигандов различен: размер радикала R_1 при фенольном атоме кислорода практически не влияет на экстракционные свойства лигандов, в то время как размер R_2 оказывает большое влияние на эффективность экстракции всех исследованных радионуклидов, кроме технеция.

Степень конденсации (и количество функциональных групп) лиганда также важны: тетрамеры извлекают радионуклиды лучше, чем гексамеры, поскольку большая структурная подвижность последних позволяет им существовать не только в конусной, но и в частично-конусных конформациях.

Близость функциональных групп в молекуле каликсарена может приводить к синергетному эффекту, что уже было отмечено. Такой «кооперативный эффект» можно оценить по соотношению соответствующих коэффициентов распределения радионуклидов для каликсаренов и их мономерных аналогов при одинаковой концентрации функциональных групп в растворе экстрагента. Для исследуемых каликсаренов обусловленный каликсареновой платформой «кооперативный эффект» оказался наиболее выражен при экстракции трёхвалентных актинидов и РЗЭ (Рис. 5).

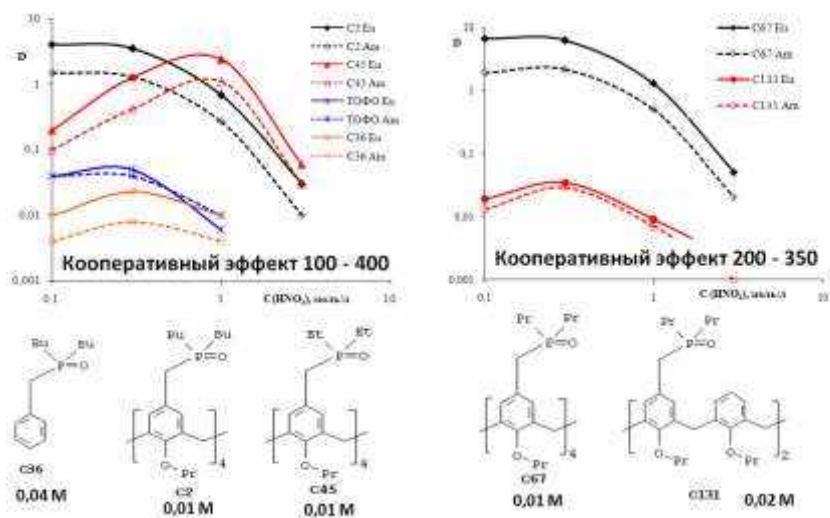


Рисунок 5. Зависимость коэффициента распределения ^{152}Eu и ^{241}Am от кислотности водной фазы при их экстракции каликсаренами, моноаналогом C36 и ТОФО.

Данное явление не является систематическим для каликс[п]аренов с фосфиноксидными группами в нижнем ободу, а в случае экстракции ^{233}U носит «отрицательный» характер (Рис. 6).

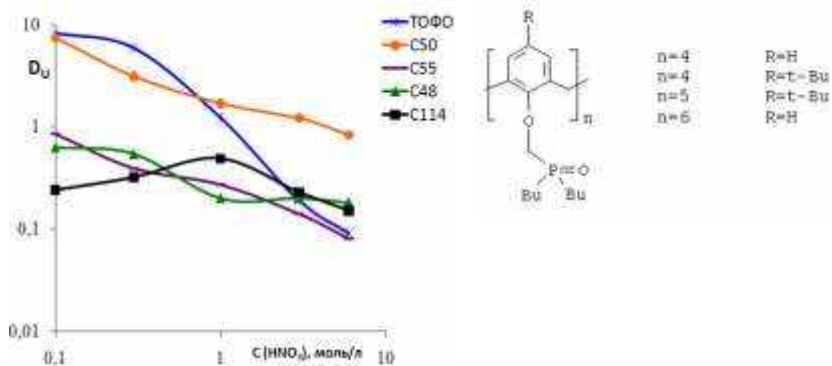


Рисунок 6. Зависимость коэффициента распределения ^{233}U от кислотности водной фазы при его экстракции каликсаренами и ТОФО.

В то же время псевдопланарная пента-/гексакоординированная структура комплексов UO_2^{2+} может быть причиной того, что гексамер **C50** с 6 функциональными группами является лучшим экстрагентом уранила.

Для данных лигандов выражена зависимость эффективности экстракции от кислотности водной фазы, причём для каждой из групп извлекаемых радионуклидов (трёхвалентные актиниды и РЗЭ, четырёх- и шестивалентные актиниды и технеций) форма зависимости коэффициентов распределения от кислотности водной фазы аналогична таковой для аналогов с функциональными группами в верхнем ободе.

Производные каликсаренов с дифосфонатными функциональными группами экстрагируют трёхвалентные катионы америция и европия с примерно одинаковой эффективностью, и значения коэффициентов распределения уменьшаются с увеличением концентрации азотной кислоты. Соответствующие им мономеры демонстрируют незначительное увеличение коэффициентов распределения с ростом кислотности водной фазы. Сравнение двух пар лигандов, **C84** (каликсарен)/**C88** (мономер) и **C86**/**C107**, показывает огромную разницу в эффективности экстракции для первой пары (порядка 100 в пользу каликсарена), тогда как для второй пары эта разница составляет всего 10. Наиболее эффективным лигандом по отношению к ^{152}Eu и ^{241}Am является **C84**, а менее

эффективным - **C86** (Рис. 7а). Значения кажущихся сольватных чисел предполагают образование в растворе моносольватов европия с лигандами **C84** и **C82**. С **C82** также может образовываться дополнительный сольват ML_2 . Значения кажущегося сольватного числа для америция с **C84** даёт основание предполагать, что в данном случае происходит связывание с радионуклидом большего количества молекул лиганда, возможно, посредством некоторой агрегации в разбавителе (Рис. 7б).

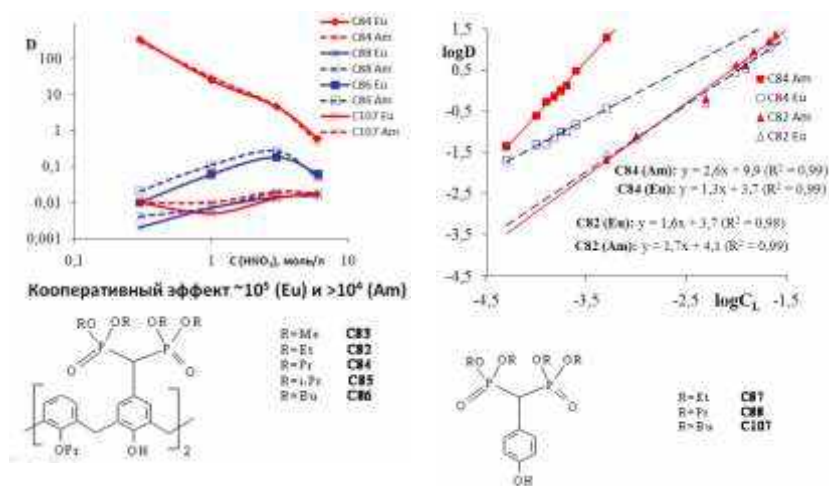


Рисунок 7 Зависимость коэффициентов распределения ^{152}Eu и ^{241}Am от кислотности водной фазы при их экстракции каликсарен-дифосфонатами и их моноаналогами (а), а также расчёт сольватных чисел с помощью линейной зависимости $\log D = f(\log C_L)$.

Серия тиакаликс[п]аренов с «мягким» атомом серы в качестве удлинённого по сравнению с метиленовой группой «мостика» также была изучена в качестве возможных платформ для создания экстрагентов (Рис. 8).

В обычных каликс[4]аренах диаметр полости составляет 7,08 Å, а расстояние от одного метиленового «мостика» до другого – 5,06 Å. У их серусодержащих аналогов –

тиакаликс[4]аренов – размер полости равен 7,82 Å, а расстояние от одного «мостика» до другого – 5,53 Å.

Сравнение размера полости каликс[4]- и каликс[5]аренов показало, что он может оказывать значительное влияние на эффективность экстракции ряда радионуклидов. Были изучены экстракционные свойства тиакаликсаренов по отношению к ^{152}Eu , ^{241}Am и $^{99\text{m}}\text{Tc}$ в сравнении с их аналогами.

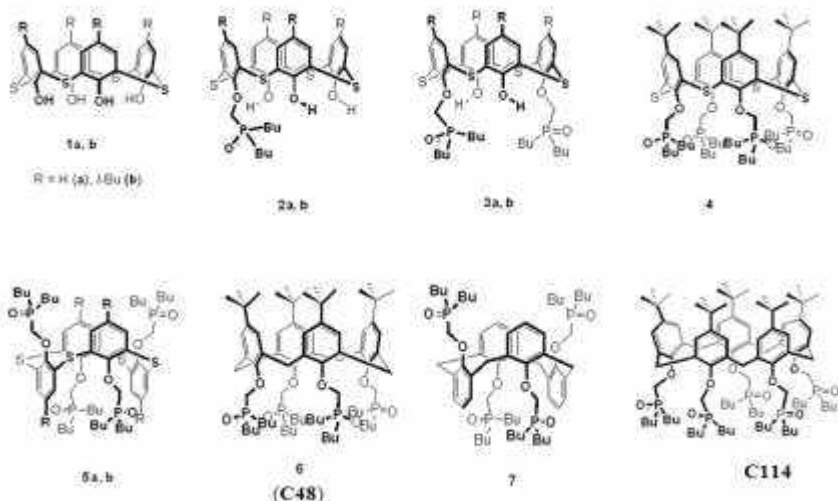


Рисунок 8. Структурные формулы тиакаликсаренов 1 – 5 и их аналогов (7, C114, C48).

Высокие значения коэффициентов распределения америция и европия были получены только для соединения **4** ($D \sim 10$). Для соединений **4** и **7** были получены данные по составу сольватов, образующихся при экстракции ^{152}Eu , ^{241}Am и $^{99\text{m}}\text{Tc}$. Эти данные были сопоставлены с данными для каликсарена **C114**.

Исходя из данных об экстракционной способности каликс- и тиакаликсаренов, расширение макроциклической платформы в случае конусной конформации лиганда (каликс[5]арен **C114** → тикаликс[4]арен **4**) увеличивает экстракцию ^{241}Am и ^{152}Eu ; а в случае 1,3-альтернатной конформации (каликс[4]арен **7** → тиакаликс[4]арен **5a**) - не влияет на экстракцию ^{241}Am и ^{152}Eu .

Извлечение актинидов и РЗЭ методом мицеллярной экстракции

В ряду водорастворимых каликс[4]аренфосфиноксидов, замещённых по верхнему ободу диалкилфосфиноксидными группами (**C2**, **C75**, **C67**, **C45**, **C57**), наиболее эффективными по отношению к РЗЭ и ТПЭ показали себя соединения **C45** и **C67**. Поэтому они были выбраны для изучения мицеллярной экстракции ^{241}Am и ^{152}Eu .

Мицеллярная экстракция радионуклидов проводилась двумя методами.

Метод 1 заключался в выделении радионуклидов из растворов с $\text{C}(\text{HNO}_3) > 1$ моль/л путем добавления водного раствора каликсарена с мгновенным образованием осадка.

Метод 2 заключался в выделении радионуклидов из растворов с $\text{C}(\text{HNO}_3) < 0,1$ моль/л. В этих условиях добавление каликсарена в раствор азотной кислоты, содержащий радионуклид, приводит к образованию мицеллярного раствора. Полученную смесь нагревали до $60\text{ }^\circ\text{C}$ при перемешивании. При этом отмечалась коагуляция мицелл.

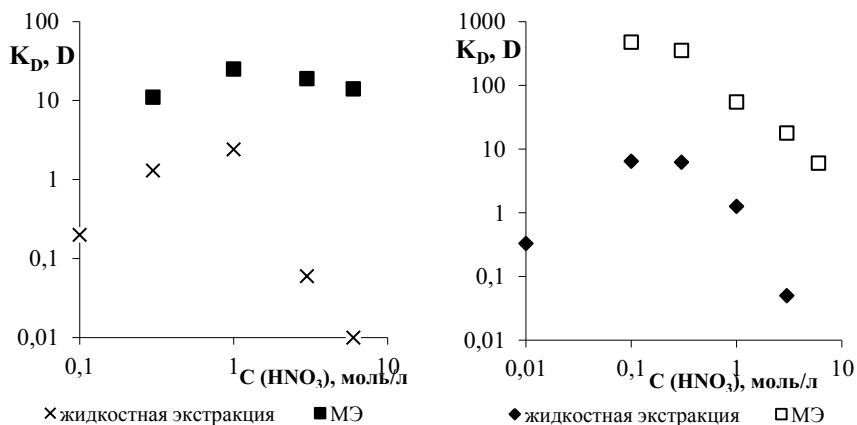
Для того, чтобы сравнить экстракционное поведение каликсаренов **C45** и **C67** в процессах традиционной жидкостной и мицеллярной экстракции, извлечение европия проводилось в том же интервале кислотностей ($0,1 - 6,0$ моль/л HNO_3).

Было показано (Рис. 9), что формы зависимости коэффициентов распределения европия от кислотности среды при проведении жидкостной и мицеллярной экстракции схожи и состоят из двух частей: постепенного увеличения значений K_D с увеличением кислотности водной фазы до некоторого максимального значения (оно соответствует такой кислотности среды, когда экстрагент перестает вымываться в водную фазу, а механизм образования изолированной фазы меняется), а затем - постепенного снижения значений K_D из-за конкурентной экстракции азотной кислоты.

Добавка различных высаливателей (нитраты лития и натрия) показала, что концентрация высаливателя имеет большее влияние на коэффициенты распределения европия в мицеллярной экстракции.

Для соединения **C45** был дополнительно определён состав сольватов с европием, образующихся в процессе мицеллярной

экстракции. Насыщение экстрагента наблюдалось при $C(\text{Eu}) = 0,1$ моль/л, а соотношение $[\text{Eu}]/[\text{C45}]$ становилось постоянным, когда на 2 моля европия приходился 1 моль **C45**, что соответствует образованию полусольвата.



C45

C67

$C(\text{Eu}) = 10^{-5}$ моль/л

Жидкостная экстракция: $C_L = 0,01$ моль/л в м-НБТФ. В:О = 1:1.

Мицеллярная экстракция (МЭ): $C_L = 0,01$ моль/л, $T = 60^\circ\text{C}$,
 $t = 10$ мин.

Рисунок 9. Сравнение зависимости коэффициентов распределения европия от кислотности среды в процессах мицеллярной (K_D) и жидкостной (D) экстракции.

Эксперименты по определению размеров агрегатов **C67** в органических разбавителях методом ДРС показали, что в хлористом метиле этот каликсарен существует в виде гомогенной фазы лишь короткое время, превращаясь в хлопьевидный осадок. В дихлорэтано же этот каликсарен образует агрегаты размером около 335 нм. В водных растворах регистрировались частицы размером 4 нм при 0,1 моль/л каликсарена и более крупные частицы - до 200 нм - при более низких концентрациях каликсарена (10^{-5} моль/л).

Результаты исследования агрегации **C67** в водном растворе коррелируют с данными атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии (Рис. 10).

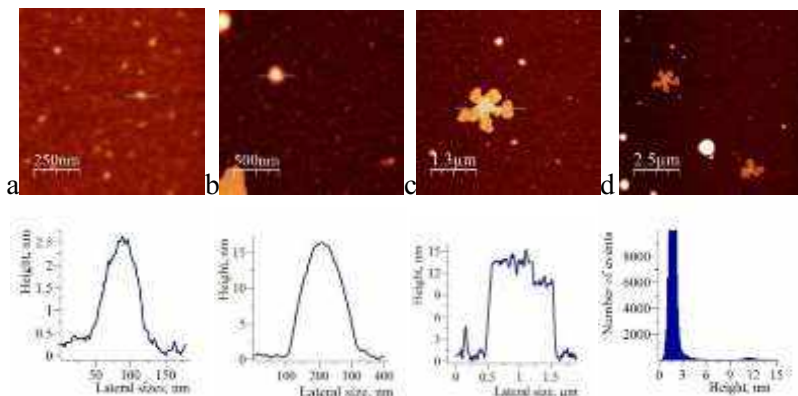


Рисунок 10. АСМ-визуализация водных растворов каликс[4]арена С67, нанесенных на слюду и высушенных, и соответствующие профили частиц: а масштаб z – 3 нм; б, с – масштаб z – 20 нм; d масштаб z – 30 нм + гистограмма шероховатости (площадь 10×10 мкм).

На изображениях АСМ обнаружено несколько типов частиц: округлой формы высотой 2,1– 2,5 нм и с продольными размерами 50 – 75 нм, круглые частицы с характерным диаметром 200 – 350 нм и высотой 10 – 15 нм, кристаллоподобные частицы с продольными размерами 1 – 2 мкм и высотой 10 – 15 нм, а также частицы с характерными размерами 0,7 – 2 мкм.

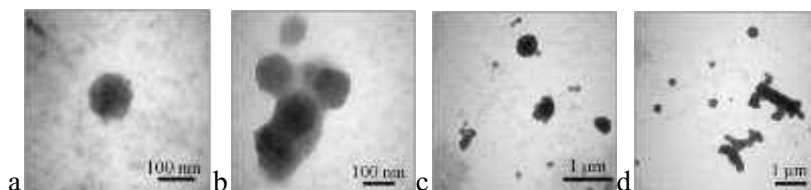


Рисунок 11. ПЭМ-визуализация водных растворов каликс[4]арена С67, нанесенных на пленку формвара и высушенных: а – d - различные площади поверхности образца

ПЭМ также показала образование частиц одного типа и их агрегатов. Большинство частиц имеют диаметр около 120 нм, причем многие крупные частицы - это агрегаты первых. Но также есть частицы размером более 0,8 мкм, внутренняя

структура которых не видна, и кристаллоподобные частицы с характерными размерами 1,5 – 2 мкм (Рис. 11).

Для того, чтобы выявить механизм мицеллообразования, было изучено распределение ^{241}Am в коллоидных частицах в 0,1 моль/л растворе азотной кислоты с добавлением раствора **С67** различной концентрации (0,005 до 0,0025 моль/л) и установлено, что экспериментально определенная степень извлечения ^{241}Am зависит от типа мембран, используемых для разделения мицеллярных фаз. Мицеллы, эффективно улавливающие радионуклиды, имеют очень маленький размер, что затрудняет их выделение из раствора. В то же время, агрегированные частицы размером более 0,45 мкм связывают ^{241}Am слабее, возможно, из-за уменьшения удельной поверхности. Поэтому методы, способствующие коагуляции мицелл, лучше использовать только после захвата америция.

Аналогичные эксперименты были проведены с европием. Основная масса накапливающихся мицеллярных частиц европия принадлежит наночастицам 3 – 30 нм. Такие частицы трудно отделить от раствора, поэтому рекомендуется использовать методы, улучшающие агрегацию частиц, включая введение оптимального количества высаливателя в водный раствор.

Для извлечения радионуклидов (в частности, ^{241}Am) из мицеллярной фракции были предложены следующие методы: разрушение мицелл ультразвуком или растворение псевдоосадка с последующим электрохимическим осаждением целевого элемента.

Ультразвук быстро разрушает крупные частицы в растворе: даже 1 мин достаточно, чтобы разрушить микронные частицы. Однако наноразмерные частицы разрушаются в меньшей степени. Поэтому для извлечения америция из фильтра применяли раствор соляной кислоты (1 моль/л) и обработку ультразвуком, и после 10 мин обработки степень извлечения америция на фильтре составила 99%.

Результаты экспериментов по электрохимическому осаждению ^{241}Am на стальной мишени показали, что более 60% америция осаждалось на мишени уже после 30 мин электролиза. Около 120 минут достаточно для достижения 99% извлечения элемента.

Таким образом, ультразвуковая обработка и электрохимическое осаждение, позволяющие количественно выделить америций на мишени, могут быть в дальнейшем использованы в качестве методов выделения радионуклидов из мицеллярной фазы.

Глава 4. ВЫДЕЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ КАРБОНАТНО-ЩЕЛОЧНЫХ СРЕД С ПОМОЩЬЮ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ КАЛИКСАРЕНОВ

Основные экспериментальные данные, описываемые в Главе 4, опубликованы в статьях [7, 9 – 13, 16]. Глава описывает изучение экстракционных характеристик функционализированных каликс- и тиакаликсаренов по отношению к трёхвалентным РЗЭ и актинидам, а также цезию при их извлечении из карбонатно-щелочных сред.

Были изучены несколько серий лигандов, содержащих необходимые для экстракции радионуклидов из карбонатно-щелочных сред ОН-группы в нижнем ободе:

- полифенольные каликс[4]арены,
- тиакаликс[4]арены,
- частично *O*-замещённые *пара*-алкил-каликс[8]арены,
- *пара*-трет-бутилкаликс[*n*]арены,
- гидроксикаликсарены с разным соотношением *n*-трет-бутильных и изо-нонильных групп в верхнем ободе.

Полифенольные каликс[4]арены (Рис. 12) были изучены в качестве возможных экстрагентов РЗЭ и ТПЭ из карбонатно-щелочных сред. Два из них (**5**, **6**) – каликсарен-дифосфонаты под названиями **С84** и **С86** уже были изучены в качестве экстрагентов РЗЭ и ТПЭ из азотнокислых сред и комплексонов для катионов европия и уранила (Гл. 2 и 3). Характер зависимости значений *D* от рН водной фазы у данных соединений аналогичен той, что наблюдается для нециклических фенольных производных. На экстракционную способность гидроксикаликс[4]аренов в карбонатно-щелочных средах определяющее влияние оказывают на их структурные особенности.

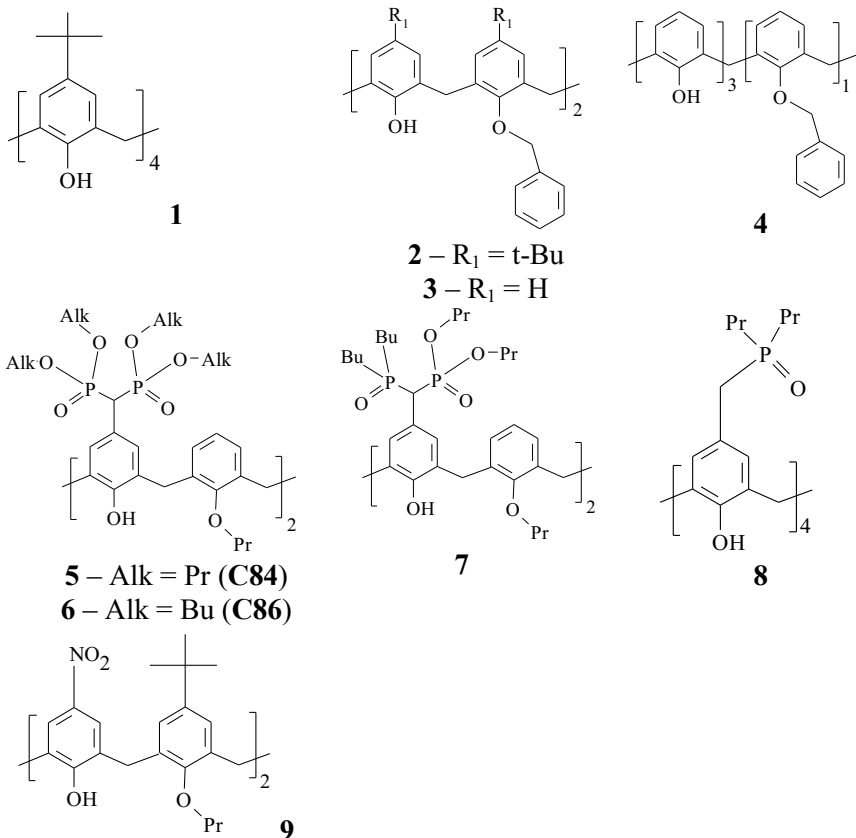


Рисунок 12. Структурные формулы полифенольных каликс[4]аренов 1 – 9.

Функционализация гидроксикаликс[4]аренов позволяет незначительно повысить селективность данных соединений по отношению к америцию в паре Am/Eu, однако все они уступают известному аминотетильному производному алкилфенолов – 5-алкилбензил-диэтаноламину (ДЭАФ) по экстракционной эффективности. Гидроксикаликс[4]арены с фосфонатными группами (**5** и **6**), экстрагирующие радионуклиды из карбонатно-щелочных и азотнокислых сред, эффективнее работают в кислой среде, но их селективность по отношению к америцию в паре Am/Eu выше в карбонатно-щелочной среде ($\beta_{\max}(\text{Am/Eu}) = 2,8$ в

области $pH \sim 13$); при этом значения коэффициентов распределения металлов не превышают 1.

Тиакаликаликс[4]арены (Рис. 13) также были изучены в качестве возможных экстрагентов РЗЭ и ТПЭ из карбонатно-щелочных сред.

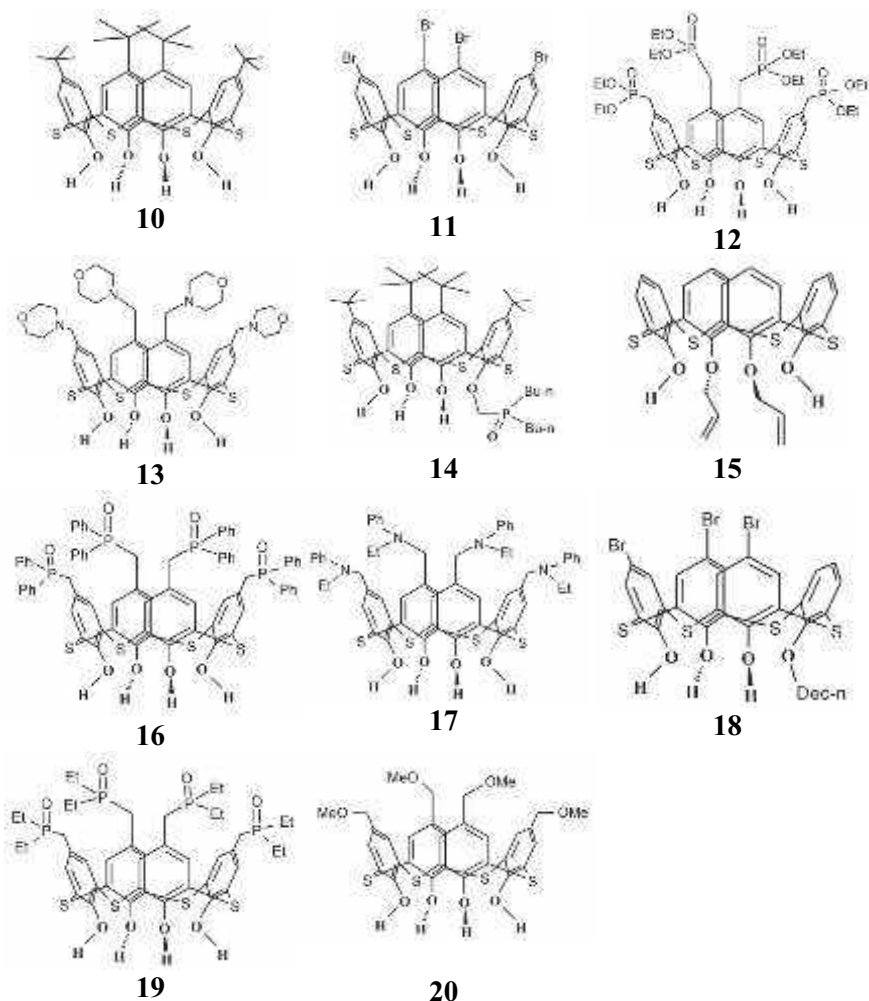


Рисунок 13. Структурные формулы изученных тиакаликс[4]аренов 10 – 20.

Переход от каликс- к тиакаликсаренам предполагал, что экстракционная способность новых соединений за счёт такой замены может возрасти. Однако основной проблемой оказалась их низкая растворимость в органических разбавителях, применяемых в промышленных процессах.

Для большинства изученных тиакаликс[4]аренов область максимальной экстракции америция лежит в интервале pH 12,0 – 13,5. Функционализация исходного тиакаликс[4]арена заменой *трет*-бутильного радикала повышает растворимость полученных соединений в *м*-НБТФ, но снижает эффективность экстракции и селективность по отношению к америцию. Аналогичные изменения происходят при частичном алкилировании гидроксильных групп в нижнем ободе тиакаликс[4]арена.

Среди исследованных тиакаликс[4]аренов удалось обнаружить соединения, эффективно извлекающие из щелочных сред ^{241}Am при концентрации экстрагента всего 0,001 моль/л. По результатам эксперимента была составлена общая диаграмма экстракционной способности изученных соединений **10 – 15** (Рис. 14).

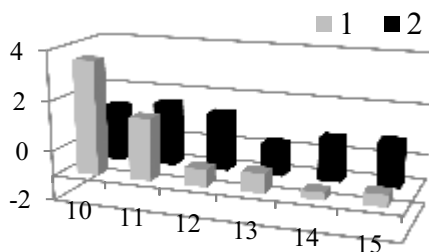


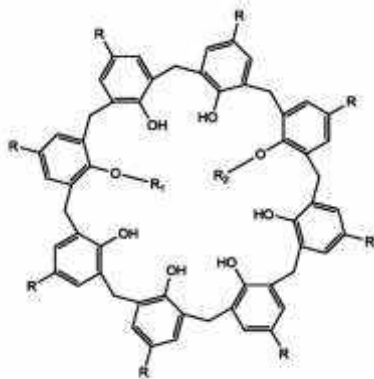
Рисунок 14. Экстракция ^{241}Am (в присутствии стаб. *Eu*) из карбонатно-щелочных сред растворами 0,001 моль/л тиакаликс[4]аренов 10 – 15: 1 – $\lg D_{\max}(\text{Am})$, 2 – $\lg \beta (\text{Am}/\text{Eu})$.

По результатам экстракции из всех производных для дальнейших исследований был выбран *n*-*трет*-бутилтиакаликс[4]арен **10** (ТКА), демонстрирующий наибольшие значения коэффициентов распределения ^{241}Am и

обладающий умеренной селективностью по отношению к америцию.

Основной особенностью **ТКА** является его высокая экстракционная способность и селективность по отношению к ^{241}Am и ^{152}Eu при малых концентрациях экстрагента ($2 \cdot 10^{-4}$ моль/л), существенно зависящая от природы органического разбавителя. Коэффициент разделения пары Am/Eu в некоторых разбавителях превышает 40. Наиболее эффективно извлекаются из карбонатно-щелочных сред трёхвалентные америций и европий, несколько менее эффективно – U (VI) и Np (V), наименее эффективно – Pu (IV).

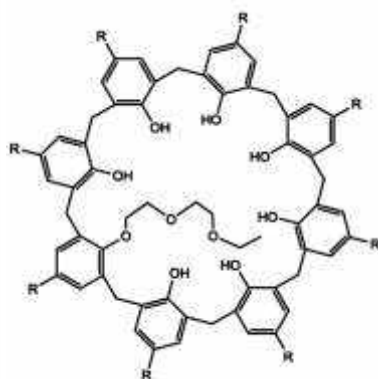
Частично O-замещённые пара-алкилкаликс[8]арены были синтезированы и изучены в качестве потенциальных экстрагентов радионуклидов ^{241}Am и ^{137}Cs (Рис. 15).



21 – R = *t*-Bu, R₁ = Bu, R₂ = H

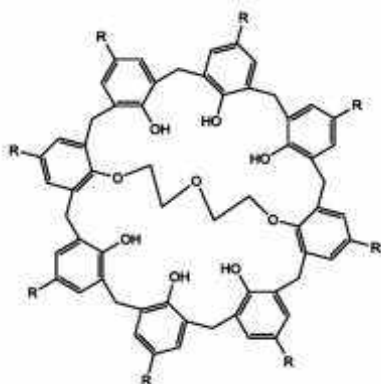
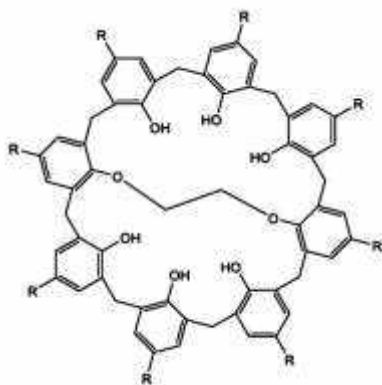
22 – R = *t*-Bu, R₁ = R₂ = Bu

23 – R = *t*-Bu, R₁ = Oct, R₂ = H



24 – R = *t*-Bu

25 – R = *iso*-nonyl



26 – R = *t*-Bu

29 – R = *t*-Bu

27 – R = *t*-Bu/ *iso*-nonyl (1 : 1)

30 – R = *t*-Bu/ *iso*-nonyl (1 : 1)

28 – R = *iso*-nonyl

31 – R = *iso*-nonyl

Рисунок 15. Структурные формулы изученных частично О-замещённых пара-алкилкаликс[8]аренов.

Общей чертой для всех изученных каликсаренов является максимум в pH-зависимости коэффициентов распределения ^{137}Cs и ^{241}Am при значении pH водной фазы выше 12. Это может быть полезным для использования таких замещенных каликсаренов при переработке сильнощелочных ВАО ФГУП ПО «Маяк».

Среди изученных каликсаренов данного ряда наибольшую эффективность по отношению к ^{137}Cs проявили поперечносвязанные каликсарены с этил-1,2-диильной мостиковой группой (соединение **26**) и оксибис(этан-1,2-диил)-мостиковой группой (**29** и **30**). Лучший экстрагент ^{137}Cs – это соединение **29** с *трет*-бутильными группами на верхнем ободе и оксибис(этан-1,2-диил)-мостиковой группой в нижнем ободе ($D_{\text{max}} = 3,0$ при pH = 13,6). Для данного соединения отмечено образование с цезием моносолеватов. «Смешанный» каликсарен **30**, содержащий как *трет*-бутильную, так и изононильную группы в верхнем ободе, также обладает достаточной экстракционной способностью ($D_{\text{max}} = 1,99$ при pH = 13,2).

Влияние структуры исследуемых каликс[8]аренов на извлечение америция во многих случаях намного сильнее, чем в случае экстракции цезия. Характер зависимости коэффициентов

распределения америция от pH водной фазы различается. Максимум экстракции америция находится в диапазоне pH 12,8–13,2, что намного ниже, чем для цезия. Первоначальное увеличение коэффициентов распределения америция, связанное с увеличением степени диссоциации фенольных групп, сменяется снижением коэффициентов распределения из-за образования прочных гидроксокомплексов при высоком pH водной фазы. В изученном ряду производных склонность к извлечению америция из карбонатно-щелочных сред проявляет большее количество соединений, чем по отношению к цезию, однако наилучшие результаты также демонстрируют поперечносвязанные каликсарены: «смешанный» *трет*-бутил-изо-нонил-каликс[8]арен **27** ($D_{\max} = 150$ при pH = 12,6) и «смешанный» *трет*-бутил-изо-нонил-каликс[8]арен **30** ($D_{\max} = 350$ при pH = 12,9).

Для серии *пара-трет-бутил*каликс[*n*]аренов с липофильными заместителями (Рис. 16) была также изучена экстракция ^{137}Cs и ^{241}Am из карбонатно-щелочных сред при различных значениях pH водной фазы. Для обоих радионуклидов наблюдался монотонный рост значений D с максимумом экстракции в области pH = 13,5 для цезия и 12,5 для америция.

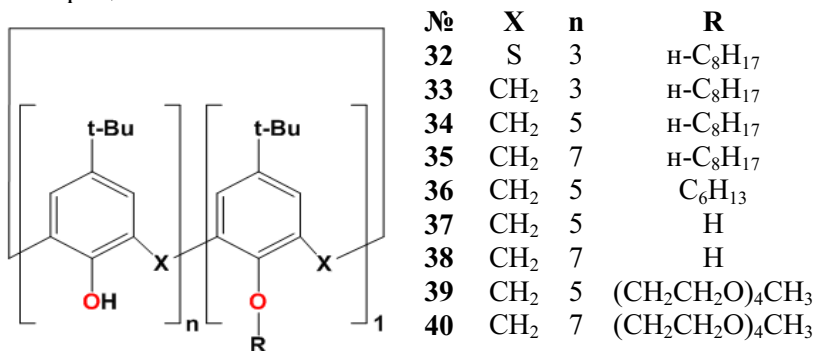


Рисунок 16. Структурные формулы монофункциональных производных каликс[4, 6, 8]аренов.

Лучшие экстракционные свойства проявили:

– по отношению к ^{137}Cs – каликс[6]арен **34**, по всей видимости, обладающий оптимальной пространственной структурой, поскольку каликс[4]арены **32** и **33**, стабилизированные в конусной конформации и имеющие меньший размер макроцикла, практически не экстрагируют цезий из-за излишне близкого взаиморасположения фенольных атомов кислорода ($R_{\text{Cs}} = 0,167 - 0,188 \text{ нм}$). Таким образом, можно предположить, что наличие краун-эфирного фрагмента является критически важным для достижения высокой эффективности и селективности экстракции производными каликсаренов.

– по отношению к ^{1241}Am – тиакаликс[4]арен **32**, обладающий хорошей пространственной комплиментарностью: сравнение тиакаликс[4]-арена **32** и каликс[4]арена **33** выявило существенно (на 2 - 3 порядка) меньшую экстракционную способность соединения **33**. На основании полученных данных можно сделать вывод, что наличие в молекуле каликсарена «мягких» мостиковых атомов серы принципиально для обеспечения эффективного связывания катиона америция в карбонатно-щелочных средах.

Гидроксикаликсарены с разным соотношением *пара-трет*-бутильных и изо-нонильных групп в верхнем ободе.

Для изученных ранее соединений **ТБ8** (8 *трет*-бутильных групп) и **ИН8** (8 изо-нонильных групп) было установлено, что полностью замещённый *трет*-бутильными группами **ТБ8** обладает достаточной экстракционной способностью по отношению к целевым элементам, но плохо растворяется в традиционно используемых органических разбавителях, а его аналог **ИН8**, полностью замещённый изо-нонильными группами, наоборот, хорошо растворим, но при этом проявляет низкие экстракционные свойства. Исходя из предположения, что перспективными для одновременного выделения ^{241}Am и ^{137}Cs могут оказаться «смешанные» соединения с *трет*-бутильными и изо-нонильными группами, были синтезированы и изучены 7 «смешанных» каликс[8]аренов и один изо-нонильный каликс[6]арен **ИН6** (Рис. 17).

Растворимость данных соединений в тетрахлорэтилене составляет 0,01 - 0,08 моль/л, при том, что аналог **ТБ8** проявляет максимальную растворимость всего 0,0035 моль/л.

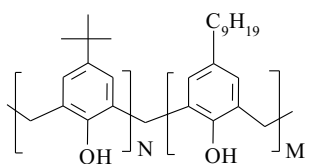
	41	БН 7/1	N = 7, M = 1
	42	БН 6/2	N = 6, M = 2
	43	БН 5/3	N = 5, M = 3
	44	БН 4/4	N = 4, M = 4
	45	БН 3/5	N = 3, M = 5
	46	БН 2/6	N = 2, M = 6
	47	БН 1/7	N = 1, M = 7
		ИН8	N = 0, M = 8
		ТБ8	N = 8, M = 0
		ИН6	N = 0, M = 6

Рисунок 17. Структурные формулы функционализированных каликс[8]аренов 41 – 47 (**БН N/M**), а также их аналогов **ТБ8**, **ИН8** и гексамера **ИН6**.

Зависимость D_{Cs} от pH водной фазы с максимумом в области pH 13 – 14 в данном случае типична для фенолов: увеличение значений D_{Cs} , связанное с диссоциацией фенольных групп, и спад, обусловленный конкурентной экстракцией натрия.

Уменьшение полости каликсарена с 8 до 6 фенольных колец способствует повышению экстракционной эффективности по отношению к ^{137}Cs : разница в значениях D_{Cs} между **ИН6** и **ИН8** составляет около 15 – 20 при низких pH, с ростом pH уменьшаясь до 5.

Америций экстрагируется при более низких значениях pH, так как образует при высоких pH очень прочные гидроксокомплексы. При этом, как и в случае с цезием, постепенная замена *трет*-бутильных групп в каликс[8]арене на изононильные приводит к снижению экстракции.

Наиболее эффективен по отношению к ^{241}Am каликсарен **БН 6/2** с двумя изо-нонильными группами ($D_{Am} = 2,28$), а разница в коэффициентах распределения между **БН 6/2** и **БН 4/4** превышает 20.

Изучение агрегационных свойств систем на основе данного ряда каликсаренов показало, что наиболее эффективное производное ряда, каликсарен **БН 6/2**, с течением времени агрегирует в органической фазе, что в целом повышает

экстракционные свойства системы. Его аналоги, содержащие 4 и более изононильных групп, не склонны к образованию крупных агрегатов и существуют преимущественно в виде мономеров.

Глава 5. ИСПЫТАНИЯ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ КАЛИКСАРЕНОВ НА РЕАЛЬНЫХ ВАО

Глава 5 состоит из двух подразделов, описывающих экстракционные системы для азотнокислых сред и для карбонатно-щелочных сред. Основные материалы, изложенные в данной главе, опубликованы в работах [14, 15, 17, 40, 41].

Экстракционные системы для кислотных сред

Для проверки принципиальной возможности применения экстрагентов на основе каликсаренов для переработки кислотных ВАО был выбран каликс[4]арен-дипропилфосфиноксид **C67**.

Эксперименты с ВАО, обладающим общей α -активностью $9,4 \cdot 10^9$ Бк/л и содержащим 65 г/л солей натрия, проводились в тяжелых перчаточных боксах, а не в горячих камерах, что позволило лучше контролировать операции экстракции и реэкстракции.

Испытания варианта экстракционного выделения радионуклидов с использованием системы на основе каликсарена **C67 в м-НБТФ**

Испытания проводили в условиях полупротивотока, позволяющего в статических условиях смоделировать насыщение экстрагента извлекаемыми элементами, достигаемое в динамических испытаниях.

На стадии экстракции отмечена высокая степень извлечения α -радионуклидов ($\sim 99,9$ % общей α -активности за 3 контакта с ВАО), церий извлекается на 90%, технеций и палладий $> 99\%$.

Полнота реэкстракции всех радионуклидов выше 99%, и обратный экстрагент практически не содержит активности.

Таким образом, проведенные испытания подтвердили принципиальную возможность использования разработанного экстракционного процесса на основе фосфорилированного каликс[4]арена **C67** для совместного выделения актинидов, лантанидов, технеция и палладия из реального ВАО.

Испытания варианта осадительного выделения радионуклидов с использованием каликсарена С67

Испытания проводились в условиях, максимально приближенных к условиям экстракционного теста. В качестве реагента-осадителя был использован каликсарен **С67** и тот же самый исходный ВАО, что и в экстракционном тесте.

Опыт предусматривал исчерпывающее извлечение радионуклидов из ВАО за 2 последовательные операции путем добавления свежих порций осадителя. Количество осадителя (0,2 моль/л раствора **С67** в воде) было в 10 раз меньше количества ВАО, что соответствовало «формальной» конечной концентрации каликсарена 0,02 моль/л.

В Табл. 1 представлено сравнение полученных данных с результатами с опыта по экстракционному выделению радионуклидов из этого же ВАО.

Таблица 1
Сравнение полноты извлечения радионуклидов из реального ВАО методом осаждения и экстракцией

Радионуклид	Извлечение, в % от исходного	
	Осаждение, 2 контакта, 0,02 моль/л С67	Экстракция, 3 контакта 0,04 моль/л С67
¹⁵⁵⁺¹⁵⁴ Eu	10	> 99
¹⁴⁴ Ce	23	88
²⁴¹ Am	57	> 99
$\alpha_{\text{общ.}}$	56	> 99
¹⁰³⁺¹⁰⁶ Ru	30	60
⁹⁵ Zr	> 99	90
⁹⁵ Nb	95	95
Tc	82	> 98

* - «Формальная» концентрация С67 при осаждении была в 2 раза ниже, чем при экстракции. То есть 2 последовательные осадительные операции по эффективности соответствовали 1 операции экстракции.

Основные выводы по результатам испытаний

Сравнение мицеллярной и жидкостной экстракции показало, что америций и европий хорошо извлекаются из ВАО

экстракционным способом, однако при этом европий практически не извлекается в процессе мицеллярной экстракции. Для циркония, ниобия и технеция эффективность мицеллярной экстракции выше, чем жидкостной.

Таким образом, проведённые испытания подтвердили принципиальную возможность применения разработанного осадительного процесса с использованием фосфорилированного каликс[4]арена **С67** для выделения радионуклидов из реального ВАО.

Экстракционные системы для карбонатно-щелочных сред

В качестве потенциальных экстрагентов для проверки их работоспособности в условиях переработки реальных щелочных ВАО наиболее интересны соединения **БН 6/2** и **ИН6**.

Экстракция радионуклидов из реальных ВАО ФГУП ПО «Маяк» с помощью «смешанного» каликс[8]арена БН 6/2

Статические испытания

Система «БН 6/2 в тетрахлорэтилене»

Для испытаний был использован реальный щелочной ВАО (декантат), разбавленный в 2 раза. Суммарная β -активность в разбавленном растворе составляла $\sim 3 \cdot 10^{10}$ Бк/л, суммарная α -активность $\sim 7 \cdot 10^4$ Бк/л, активность изотопов $^{134,137}\text{Cs}$ – $2,2 \cdot 10^{10}$ Бк/л на фоне солей натрия (гидроксид, нитрат, нитрит, алюминат, хромат).

В качестве экстрагента использовался раствор 0,01 моль/л **БН 6/2** в тетрахлорэтилене, а в качестве реэкстрагента – 1 моль/л HNO_3 . Соотношение фаз В:О = 1:2, время контакта – 10 минут.

Эксперимент показал, что в режиме перекрестного тока за 4 контакта экстрагент на основе каликсарена **БН 6/2** способен извлечь из реальных ВАО 98% β - и 90% α -излучающих радионуклидов. Полная реэкстракция (99%) достигается с помощью 1 моль/л HNO_3 . На всех стадиях отмечено быстрое (< 1 мин) разделение фаз без образования третьей фазы или межфазных плёнок.

Система «БН 6/2 в смеси 30% об. м-НБТФ + 70% об. ФЭ-34»

Для испытаний был использован щелочной декантат. Предварительное фильтрование удаляет из него значительную

часть α -активности, вероятно, обусловленную коллоидными формами радионуклидов, поэтому использование двух типов декантата (фильтрованного и нефильтрованного) позволяло сравнить эффективность экстракции различных форм актинидов – коллоидов и растворенных частиц.

В качестве экстрагента использовали раствор 0,02 моль/л каликсарена **БН 6/2** в смеси 30% (об) *m*-НБТФ + 70% (об) ФЭ-34 ($\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OBu}$). Для реэкстракции использовался раствор 1 моль/л аминокислоты + 1 г/л ДТПА.

Эксперимент показал, что полнота извлечения радионуклидов из фильтрованного и нефильтрованного ВАО близки, т.е. операция предварительно фильтрования не является обязательной; максимально достигнутые коэффициенты очистки ВАО составили: по МЭД – 1100, по ^{137}Cs – 3800, по общей β -активности – 1900 и по α -активности – 2; больше 99% суммарной активности реэкстрагируется уже на первой операции реэкстракции.

Таким образом, после 4 ступеней экстракции в щелочных отходах осталось менее $4,1 \cdot 10^7$ Бк/л суммы β -активных радионуклидов (^{137}Cs – менее $1,2 \cdot 10^7$ Бк/л) и менее $1,9 \cdot 10^5$ Бк/л суммы α -активных радионуклидов. На основании этого можно сделать вывод, что экстракционная система на основе каликсарена **БН 6/2** представляется доступной и перспективной для переработки щелочных ВАО.

Экстракция радионуклидов из ВАО ФГУП ПО «Маяк» с помощью изо-нонилгидрокси-каликс[6]арена ИН6

Статические испытания

Для статических испытаний был использован реальный щелочной ВАО (декантат), который содержал $2,6 \cdot 10^{10}$ Бк/л ^{137}Cs и $4,5 \cdot 10^7$ Бк/л α -активных нуклидов на фоне примерно 6 моль/л солей натрия (гидроксид, нитрат, нитрит, алюминат, хромат). Исходный щелочной ВАО перед опытом не разбавляли и не фильтровали.

Схема испытаний с реальным ВАО в статических условиях включала 4 последовательных контакта исходного раствора со свежими порциями экстрагента при объемном отношении органической и водной фаз 1:1 и 4 дополнительных контакта со свежими порциями экстрагента при объемном отношении

органической и водной фаз 2:1. Для реэкстракции радионуклидов использовали 2 моль/л HNO_3 (2 контакта при объемном отношении органической и водной фаз 2:1).

Экстрагент для статических испытаний представлял собой 0,013 моль/л раствор **ИН6** в смеси *м*-нитробензотрифторида (*м*-НБТФ) (13% об.), диглима (55% об.) и *н*-тридекана (32% об.).

Целью данного этапа испытаний было определение максимально возможной глубины экстракционного извлечения радионуклидов из реального щелочного ВАО. Коэффициент очистки ВАО от ^{137}Cs после четырех контактов со свежими порциями экстрагента составил $\sim 10^3$ (снижение с $2,6 \cdot 10^{10}$ до $2,9 \cdot 10^7$ Бк/л). За дополнительные четыре стадии экстракции активность ^{137}Cs в рафинате снижается ещё на один порядок. Суммарный коэффициент очистки от ^{137}Cs после восьми ступеней экстракции составил $1,5 \cdot 10^4$, а от α -излучающих радионуклидов - около 100.

Коэффициенты распределения на первых трех ступенях экстракции достигали:

- для ^{137}Cs - 4,8 / 4,2 / 21,8, соответственно;
- для α -излучающих радионуклидов - 5,7 / 0,5 / 0,4, соответственно.

В испытанной экстракционной смеси высокая экстракционная способность сочеталась с посредственными гидродинамическими характеристиками: низкой скоростью расслаивания по причине малой разницы плотностей органической и водной фаз, поэтому для проведения испытаний нового экстрагента в динамических условиях состав экстракционной смеси был оптимизирован: повышена концентрация *п*-изононилкаликс[6]арена **ИН6** и снижена концентрация сольватирующих добавок – *м*-НБТФ и диглима. Оптимизированный экстрагент содержал 0,038 моль/л **ИН6** в смеси 10% об. *м*-НБТФ и 10% об. диглима в *н*-тридекане, имел плотность $0,8037 \text{ г/см}^3$ и демонстрировал высокую скорость расслаивания как со щелочным ВАО, так и с азотнокислым реэкстрагентом.

Для определения оптимальных расходов рабочих растворов при динамических испытаниях был проведен предварительный статический опыт с модельным ВАО, включавший 3 последовательных контакта экстрагента со свежими порциями

модельного ВАО при соотношении О:В = 1:1 и времени контакта фаз 10 минут. Результаты опыта показали, что в динамическом режиме для извлечения 99,9% ^{137}Cs на 10 ступенях экстракции нужно поддерживать соотношение потоков экстрагента и модельного ВАО не ниже 1:2.

При цементировании таких ЖРО по принятой на ФГУП ПО «Маяк» технологии из каждого литра ЖРО будет получаться примерно 3 кг ТРО с удельной активностью менее $1,4 \cdot 10^4$ Бк/л суммы β -активных радионуклидов (^{137}Cs - менее $0,3 \cdot 10^4$ Бк/л) и $0,6 \cdot 10^2$ Бк/л суммы α -активных радионуклидов, что практически совпадает с уровнями, допустимыми для низкоактивных отходов 4 класса, которые разрешается захоранивать в поверхностных ПЗРО.

Динамические испытания

Экстрагент для динамических испытаний представлял собой 0,038 моль/л раствор каликсарена **ИН6** в смеси *м*-НБТФ (10% об.), диглима (10% об.) и *н*-тридекана (остальное). Плотность свежего экстрагента $0,8037 \text{ г/см}^3$, после испытаний - $0,7962 \text{ г/см}^3$.

Схема динамических испытаний с модельным ВАО представлена на Рис. 18.

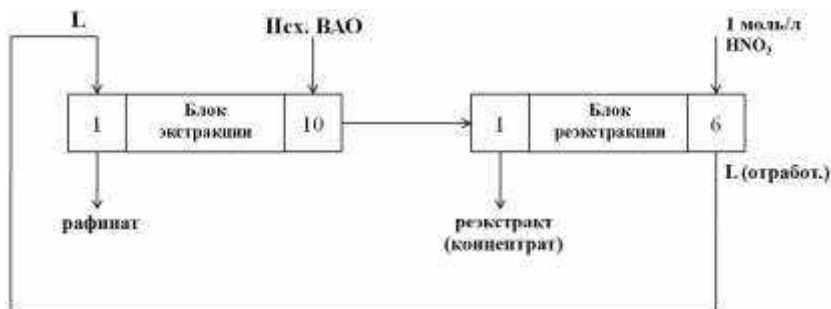


Рисунок 18. Принципиальная схема динамических испытаний.

Было отмечено, что отмывка экстрагента от продуктов деградации происходит при его контакте со щелочным раствором ВАО. Статические испытания показали, что свежий экстрагент извлекает радионуклиды из щелочной среды (1 моль/л NaOH, pH=13,3) с коэффициентами $D_{\text{Cs}} = 3,5$ и $D_{\text{Am}} =$

1,8, а после контакта с резкстрагентом (2 моль/л HNO_3 или H_3PO_4) - с коэффициентами $D_{\text{Cs}} = 3,4$ и $D_{\text{Am}} = 2,1$. Экстракция протекает без газовыделения, фазы перемешиваются хорошо и разделяются быстро. Таким образом, необходимости в промывке экстракта и в регенерации оборотного экстрагента нет.

Динамические испытания включали два этапа: на первом проверяли режим максимального извлечения радионуклидов, на втором - максимального концентрирования радионуклидов.

Исходный модельный раствор ВАО содержал $(2,25 \pm 0,4) \cdot 10^7$ Бк/л ^{137}Cs . Содержание α -активных радионуклидов в модельном ВАО было ниже предела обнаружения. Данные о распределении ^{137}Cs по продуктам технологической схемы представлены на Рис. 19.

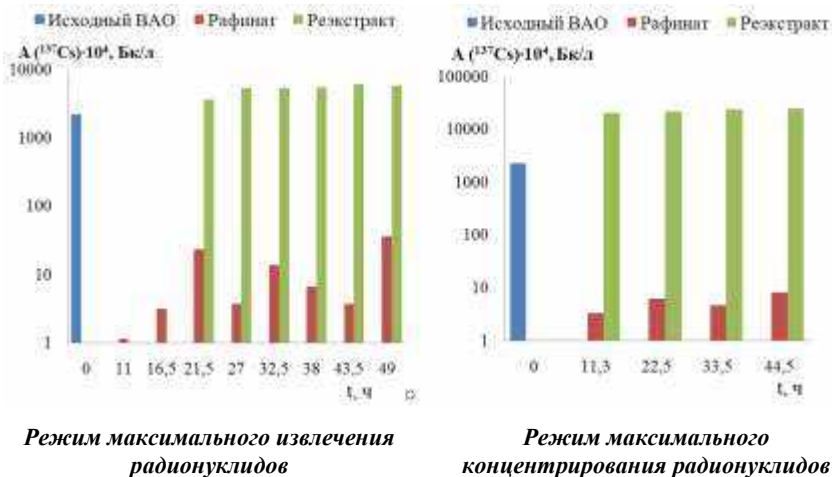


Рисунок 19. Распределение ^{137}Cs по продуктам технологической схемы при работе установки в двух различных режимах.

Анализ полученных данных показывает, что 10 ступеней экстракции обеспечивают извлечение из модельного ВАО более 99,8% ^{137}Cs как в режиме максимального извлечения (на экстракции $\text{O}:\text{B} = 1:1$), так и в режиме максимального концентрирования (на экстракции $\text{O}:\text{B} = 1:2$).

В режиме максимального извлечения в резкстракте, содержащем значительно меньшие, чем в ВАО концентрации

стабильных солей, обнаруживаются α -активные радионуклиды с активностью $(1,3 \div 4,0) \cdot 10^3$ Бк/л. Активность ^{137}Cs в реэкстракте в режиме максимального концентрирования превышает исходную в 9 – 11 раз, а в режиме максимального извлечения в 1,6 – 2,7 раза, при ожидаемых коэффициентах концентрирования 10 и 2, соответственно. Реэкстракция радионуклидов раствором 1 моль/л HNO_3 в обоих режимах проходила полностью, и активность цезия в оборотном экстрагенте была ниже 10^5 Бк/л.

Проведённый после окончания испытаний пробоотбор на экстракционном блоке показал, что значения D (^{137}Cs) падают по мере насыщения органической фазы, и выходят на плато с D (^{137}Cs) = 3,2 – 4,8, численно согласуясь с результатами статического теста. Блок реэкстракции в обоих режимах позволяет проводить процесс реэкстракции раствором 1 моль/л HNO_3 так, что остающаяся в оборотном экстрагенте активность ^{137}Cs не превышает 10^5 Бк/л (0,44% от исходной), и обеспечивается извлечение ^{137}Cs из модельного ВАО более чем на 99,8%.

Таким образом, в ходе динамических испытаний был достигнут коэффициент очистки ВАО от ^{137}Cs более 500 при его 10-кратном концентрировании в реэкстракте.

Основные выводы по результатам испытаний

Результаты испытаний подтверждают принципиальную возможность использования экстрагента на основе **ИН6** для очистки щелочных ВАО ФГУП «ПО «Маяк» до категории НАО. Исходный щелочной раствор ВАО в такой схеме потребует лишь контрольного осветления, реэкстракцию можно проводить 1 – 2 моль/л раствором азотной или фосфорной кислоты – в зависимости от того, в боросиликатном или алюмофосфатном стекле предполагается отверждать получаемый концентрат. Предлагаемая технология не требует регенерации оборотного экстрагента, поскольку предполагает его самоочищение от продуктов радиолитического распада при контакте со свежей порцией сильно щелочных ВАО. Высокие коэффициенты очистки щелочных ВАО от радионуклидов, полученные в результате испытаний как в статических, так и в динамических условиях, позволяют перевести отходы в категорию низкоактивных, что делает возможным их упрощенное захоронение в поверхностных ПЗРО.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны физико-химические основы процесса экстракции актинидов и долгоживущих продуктов деления из кислотных и карбонатно-щелочных сред с использованием каликсренов.

2. 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.

3. 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. Установлено, 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.

4. 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. 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.

5. 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 калекс[4]арен-диалкил-фосфиноксидами в аналитических целях.

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

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Smirnov I.V., **Karavan M.D.**, Yumaguen A.Z. Dynamic Test of Alkaline HLW Processing with Hydroxycalix[6]arenes Based Solvent. // RAD Conference Proceedings. – 2021 - V. 5. – P. 48–52. DOI: 10.21175/RadProc.2021.09

2. **Караван М.Д.** Экстракционное выделение трансплутониевых, редкоземельных и некоторых осколочных элементов из карбонатно-щелочных растворов с помощью полифенольных макроциклических лигандов. // Вопросы радиационной безопасности. – 2020. – Т. 100. - № 4. – С. 23-34.

3. Smirnov I.V., **Karavan M.D.**, Istomina N.M., Kozlov P.V., Voroshilov Y.A. Hydroxycalix[6]arenes with p-isononyl substituents for alkaline HLW processing. // Radioanal. Nucl. Chem. – 2020. – V. 326. - № 1. – P. 675-681. DOI: 10.1007/s10967-020-07325-z

4. Smirnov I.V., Stepanova E.S., **Karavan M.D.**, Istomina N.M., Misharev A.D., Zaripov S.R., Solovieva S.E., Antipin I.S. γ -Radiolysis of functionalized calixarenes and its effect on cesium and americium extraction. // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2019. - V. 322. - № 3. - P. 1931-1939. DOI: 10.1007/s10967-019-06880-4

5. Смирнов И.В., **Караван М.Д.**, Логунов М.В., Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф. Экстракция радионуклидов из щелочно-

карбонатных сред. // Радиохимия. – 2018. – Т. 60. - № 5 – С. 404-419. DOI: 10.1134/S1066362218050028

6. Kuzovkina E.V., Lavrinovich E.A., Novikov A.P., Stepanova E.S., **Karavan M.D.**, Smirnov I.V. Extraction of uranium and transuranium elements with tert-butylthiacalix[4]arene from carbonate-alkaline solutions. // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2018. - V. 315. - № 3. – P. 639-642. DOI: 10.1007/s10967-018-5712-9

7. Smirnov I.V., Ivenskaya N.M., **Karavan M.D.**, Zaripov S.R., Solovieva S.E., Antipin I.S. Extraction of Cesium-137 and Americium-241 by Calix[n]arenes from Carbonate-Alkaline Media. // Doklady Chemistry. – 2018. - V. 479. - № 1. - P. 36–40. DOI: 10.1134/S0012500818030035

8. Smirnov I.V., Stepanova E.S., Ivenskaya N.M., **Karavan M.D.**, Zaripov S.R., Kleshnina S.R., Solovieva S.E., Antipin I.S. Cesium and americium extraction from carbonate-alkaline media with O-substituted p-alkylcalix[8]arenes. // J. Radioanal. Nucl. Chem., - 2017. – V. 314. - № 2. - P. 1257–1265. DOI: 10.1007/s10967-017-5505-6

9. Kuzovkina E.V., Lavrinovich E.A., Novikov A.P., Stepanova E.S., **Karavan M.D.**, Smirnov I.V. Kinetics of americium and europium extraction by tert-butylthiacalix[4]arene from alkaline media. // J. Radioanal. Nucl. Chem., - 2017. – V. 311. – P. 1983-1989. DOI: 10.1007/s10967-017-5165-6

10. **Karavan M.D.**, Smirnov I.V., Kleshnina S.R., Solovieva S.E., Kadirov M.K., Antipin I.S., Safiullin R.A., Gorbacheva S.Yu., Novikov A.P. Micelle mediated extraction of americium and europium by calix[4]arene phosphine oxides from nitric acid media. // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2017. – V. 311. – P. 599–609. DOI: 10.1007/s10967-016-5096-7

11. Smirnov I.V., **Karavan M.D.**, Stepanova E.S., Kal'chenko V.I. Extraction of Americium and Europium with functionalized thiacalix[4]arenes from alkaline solutions. // Radiochemistry. - 2016. - V. 58. – P. 617-624. DOI: 10.1134/S1066362216060084

12. Kharchenko S., Drapailo A., Shishkina S., Shishkin O., **Karavan M.**, Smirnov I., Ryabitskii A., Kalchenko V. Dibutylphosphinoylmethyloxythiacalix[4]arenes. Synthesis, structure, americium, europium and technetium extraction. // Supramolecular Chemistry. – 2014. – V. 36. – P. 864-872. DOI: 10.1080/10610278.2014.890198

13. **Karavan M.**, Arnaud-Neu F., Hubscher-Bruder V., Smirnov I., Kalchenko V. Novel phosphorylated calixarenes for the recognition of f-elements. // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. – 2010. – V. 66. – P. 113-123. DOI: 10.1007/s10847-009-9660-4

14. Smirnov I.V., Karavan M.D., Efremova T.I., Babain V.A., Miroshnichenko S.I., Cherenok S.A., Kal'chenko V.I. Extraction of Am, Eu, Tc, and Pd from nitric acid solutions with phosphorylated calixarenes. // Radiochemistry. - 2007. - V. 49. – P. 482-492. DOI: 10.1134/S1066362207050074

15. Motornaya A.E., Vatsouro I.M., Shokova E.A., Hubscher-Bruder V., Alyapyshev M.Yu., Babain V.A., **Karavan M.D.**, Arnaud-Neu F., Böhmer V., Kovalev V.V. Adamantyl calixarenes with CMPO groups at the wide rim: synthesis and extraction of lanthanides and actinides. // Tetrahedron. - 2007. - V. 63. - P. 4728-4755. DOI: 10.1016/j.tet.2007.03.088

16. Smirnov I., **Karavan M.**, Babain V., Kvasnitskiy I., Stoyanov E., Miroshnichenko S. Effect of Alkyl Substituents on Extraction Properties and Solubility of Calix[4]arene Dialkylphosphine Oxides. // Radiochimica Acta. - 2007. - V. 95. - P. 97–102. DOI:10.1524/ract.2007.95.2.97

17. Babain V.A., Alyapyshev M.Yu., **Karavan M.D.**, Böhmer V., Wang L., Shokova E.A., Motornaya A.E., Vatsouro I.M., Kovalev V.V. Extraction Of Americium And Europium By CMPO-Substituted Adamantyl-calixarenes. // Radiochimica Acta. - 2005. - V. 93. - P. 749–756. DOI: 10.1524/ract.2005.93.12.749

18. Смирнов И.В., **Караван М.Д.**, Истомина Н.М., Антипин И.С., Соловьева С.Е., Зарипов С.Р. (2020) Патент № 2731016, Экстракционная смесь для выделения цезия и америция из щелочных растворов. // Бюл. №25 от 28.08.2020.

19. Смирнов И.В., Бабаин В.А., **Караван М.Д.**, Кальченко В.И. (2009) Патент № 2343164, Способ выделения металлов из растворов (варианты). // Бюл. №1 от 10.01.2009.