

ОТЗЫВ
официального оппонента
на диссертацию 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

Поиск новых соединений для экстракционного фракционирования ВАО по-прежнему актуален, так как наиболее распространённой промышленной технологией выделения и разделения радионуклидов в настоящее время является жидкостная экстракция. Наряду с классическим PUREX-процессом разрабатываются новые экстракционные способы переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), использующие для этих целей карбонатно-щелочные среды, в частности семейство КАРБЭКС-процессов.

В этой связи диссертационная работа Караван М.Д., посвященная использованию функционализированных каликсаренов для фракционирования высокоактивных отходов (ВАО), образующихся как в PUREX-процессе (азотнокислые среды), так и в КАРБЭКС-процессе (карбонатные среды), а также накопленных карбонатно-щелочных отходов (щелочные среды), является, несомненно, **актуальной и практически значимой.**

Переработка не только кислотных, но и щелочных ВАО - как накопленных, так и тех, что потенциально будут образовываться при карбонатной переработке ОЯТ, только подчеркивает **актуальность работы.** Имеющийся опыт переработки таких отходов в США, предполагающий селективное выделение цезия, для отечественной атомной промышленности не может быть полностью использован, так как пути образования отходов и состав в России отличны от американской схемы.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора (глава 1), четырех глав (главы 2-5), включающих обсуждение полученных экспериментальных данных и практическое применение каликсаренов для извлечения актиноидов и цезия из азотнокислых и карбонатно-щелочных сред, выводов, библиографического списка литературы, насчитывающего 265 наименований, и приложения. Текст диссертации изложен на 274 страницах, приложение изложено на 33 страницах и включает 20 таблиц. Иллюстративный материал содержит 146 рисунков и 68 таблиц, включая таблицы в приложении

Содержание работы

Во введении сформулированы актуальность представленной работы, её цель, научная и практическая значимость, основные задачи и направления исследования, положения, выносимые на защиту.

Цель и задачи работы. Целью диссертационной работы является разработка физико-химических основ процессов экстракции актиноидов и долгоживущих продуктов деления из кислотных и карбонатно-щелочных сред с использованием каликсаренов.

Для решения сформулированной цели автором поставлены и решены следующие задачи:

- выявлены закономерности комплексообразования f -элементов с фосфорилированными каликсаренами в гомогенных средах;
- установлены корреляции «структура-свойство» при экстракции актиноидов и некоторых продуктов деления из азотнокислых сред фосфорилированными каликс- и тиакаликсаренами;
- установлены корреляции «структура-свойство» при экстракции цезия и актиноидов из карбонатно-щелочных сред функционализированными гидроксикаликс- и гидрокситиакаликсаренами;
- разработаны и прошли проверку мицеллярные методы выделения и концентрирования радионуклидов;
- разработаны и прошли проверку экстракционные процессы выделения актиноидов и осколочных элементов из реальных азотнокислых и щелочных ВАО.

В главе 1 представлен анализ литературных источников, отражающих современное состояние исследований в области применения различных производных каликсаренов для экстракции лантаноидов, актиноидов, цезия и стронция из различных сред. Особое внимание уделено также поведению извлекаемых радионуклидов в растворах.

Глава 2 посвящена описанию процессов комплексообразования в гомогенной среде (метанол, ацетонитрил) между каликсаренами, содержащими фосфиноксидные или дифосфонатные функциональные группы, и катионами РЗЭ (лантан, европий, иттербий»), тория и уранил-нитрата. Данные предварительного скрининга этих лигандов показали, что они могут быть эффективны по отношению к трёхвалентным актиноидам и лантаноидам. Анализ литературных данных для ряда нециклических лигандов позволил автору предположить наличие корреляции между константами комплексообразования в гомогенных средах для таких соединений и их

экстракционной способностью. Так как обычно используемая для изучаемых лигандов спектрофотометрия в видимой и в УФ-области показала себя недостаточно информативной, основной массив экспериментальных данных был получен с помощью микрокалориметрии титрования. Данный метод позволил провести оценку термодинамических характеристик процесса комплексообразования, рассчитать константы устойчивости образующихся комплексов $\log \beta$ и их стехиометрию. Анализ полученных данных, тем не менее, не подтвердил возможности оценки экстракционной способности изучаемых фосфорсодержащих каликсаренов на основе значений констант устойчивости их комплексов в гомогенной среде.

Глава 3 описывает экстракцию РЗЭ, актиноидов и технеция каликс- и тиакаликсаренами из азотнокислых сред. Экспериментально показано влияние макроциклической платформы на эффективность экстракции радионуклидов по сравнению с моноаналогами. Эта особенность названа эффектом макроциклической платформы или «кооперативным эффектом» и количественно оценена. Показано, что такой эффект не является постоянным, а проявляется с разной степенью интенсивности для различных производных каликсаренов. «Кооперативный эффект» наиболее выражен в случае экстракции трёхвалентных лантаноидов и актиноидов каликс[4]аренами, находящимися в конусной конформации и содержащими диалкилфосфиноксидные группы в верхнем ободе. Экспериментально показано, что тиакаликс[4]арены, находящиеся в конусной конформации, более эффективно экстрагируют ^{241}Am и ^{152}Eu , чем каликс[4]арены, за счёт увеличения полости каликсарена.

Установлена повышенная растворимость каликс[4]аренфосфиноксидов с алкильными радикалами у атома фосфора в водных и слабокислых растворах. Показано, что данные лиганды в разбавленных водных растворах, а также в органических растворителях, склонны к образованию агрегатов различного размера. Такие каликсарены сочетают в себе и комплексообразующие свойства, и свойства ПАВ, что позволило автору предложить упрощённый вариант мицеллярной экстракции радионуклидов в аналитических целях.

Глава 4 посвящена вопросам экстракционного извлечения радионуклидов новыми функционализированными каликсаренами из карбонатно-щелочных сред. Целевыми элементами являлись трёхвалентные лантаноиды и актиноиды, а также цезий. Всего автором проверены экстракционные свойства пяти различных групп каликсаренов и тиакаликсаренов, установлены корреляции структура – свойства. Из изученных соединений выбраны наиболее эффективные: производные тиакаликс[4]аренов, которые представляются

перспективными для целей разделения не только РЗЭ и ТПЭ (максимальные значения коэффициента разделения пары $\text{Am}/\text{Eu} > 40$), но также и для разделения пары Am/Cm (максимальные значения коэффициента разделения составляют 3–8); *пара-изо-нонильный* каликс[6]арен **ИН6** и *пара-трет-бутил-изо-нонильный* каликс[8]арен с 6 *трет-бутильными* и 2 *изо-нонильными* группами **БН6/2**, предложены как перспективные для использования в процессах переработки щелочных ВАО.

Материал глав 2-4 позволил сформулировать и обосновать **научную новизну** диссертационной работы, которая определяется:

совокупностью новых уникальных данных по термодинамике комплексообразования f -элементов с каликсаренами, содержащими фосфиноксидные группы в верхнем или нижнем ободе, и каликсарен-дифосфонатами, для которых определены значения $-\Delta H$, $T\Delta S$, $-\Delta G$, константы устойчивости образующихся комплексов $\log \beta$, а также стехиометрия комплексов в гомогенных средах (метанольных и ацетонитрильных растворах).

Впервые получен массив экспериментальных данных по экстракции актиноидов и продуктов деления каликс- и тиакаликсаренами из азотнокислых сред, актиноидов и цезия тиакаликсаренами и гидроксикаликсаренами из карбонатно-щелочных сред, включающий состав образующихся соединений и значения коэффициентов распределения радионуклидов и ряда продуктов деления в широком диапазоне варьирования условий экстракции.

Установлены взаимосвязи между структурой каликсаренов и их экстракционными свойствами по отношению к редкоземельным элементам, актиноидам, цезию, стронцию и технецию.

Впервые обнаружена способность фосфорилированных каликс[4]аренов и гидроксикаликс[6,8]аренов образовывать мицеллы, и установлена корреляция между размерами образующихся мицелл и эффективностью экстракции радионуклидов.

Практическая значимость работы представлена в заключительной главе 5. Эта глава содержит результаты проверки принципиальной возможности применения методов, предложенных для совместного извлечения радионуклидов из модельных и реальных радиоактивных отходов с использованием функционализированных каликсаренов. Анализ результатов испытаний показывает, что из азотнокислых сред с помощью каликсарена **С67** можно осуществлять совместное выделение радионуклидов. Кроме того, этот же водорастворимый каликсарен может быть использован в аналитических целях в процессах мицеллярной экстракции радионуклидов из растворов. Испытания в

статических условиях по переработке щелочных ВАО ФГУП ПО «Маяк» показали, что экстракционная система на основе гидроксикаликс[6]арена **ИН6** за 8 ступеней перекрестной экстракции позволяет достичь коэффициента очистки ВАО от цезия-137 $\sim 15\ 000$, от α -излучателей ~ 100 . В условиях противоточной экстракции 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.

Достоверность полученных в диссертационной работе результатов обеспечивается использованием современного аналитического оборудования, применением различных методов исследования, а также согласованностью между собой большого количества экспериментально полученных лабораторных данных и результатов опытных испытаний на технологических растворах.

Автореферат диссертации достаточно полно отражает её содержание.

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 К1 и К2), 2 патента и 20 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

По диссертационной работе могут быть сделаны следующие замечания.

1. В разделе 2.2.1 представлены интерпретации спектральных изменений в ходе спектрофотометрического титрования. Одна из интерпретаций записана следующим образом: «Для гексамера **С35** спектральные изменения более значительны, интерпретация данных возможна, однако все рассматриваемые модели равнозначны, и с уверенностью сказать, какая из них более точная, нельзя». В то же время в тексте не отражено, какие конкретно модели рассматривал автор и по каким критериям оценивал равнозначность этих моделей. Также, при интерпретации моделей комплексообразования было бы целесообразным описать, по каким функциональным группам происходит взаимодействие катионов металлов с многофункциональным лигандом, а не ограничиваться констатацией состава комплекса: 1:1 или 2:1 и т.д. Например, как выглядит комплекс UO_2^{2+} с **С67** состава М:Л=2:1?
2. С.103. Для объяснения значительного повышения коэффициентов распределения при переходе от монофункционального ТОФО к полифункциональным каликс[*n*]аренам, например, **С2** или **С45**, неудачно использован термин синергетный эффект, который в классической экстракции определяется как отношение коэффициентов распределения в синергетную смесь к сумме коэффициентов распределения каждым компонентом смеси. В

дальнейшем автор заменил термин «синергетный эффект» на термин «кооперативный эффект», что на наш взгляд более правильно отражает сущность процесса. В то же время следовало бы дать четкое определение этому термину, особенно при его использовании в количественном выражении. Например, как получено значение «кооперативного эффекта» равное 100-400 для экстракции европия каликс[n]ареном **C2**? В тексте диссертации этот термин не определен.

3. Введение автором понятия о «кооперативном эффекте» для полифункциональных каликс[n]аренов поднимает вопрос о применимости метода сдвига равновесия, выведенного на основе Закона Действующих Масс для монофункциональных экстрагентов, для расчета состава образующегося комплекса с полифункциональными экстрагентами? Связан ли металл в комплексе состава $M:L = 1:2$, (состав определен методом сдвига равновесия), с двумя фосфорильными группами из двух разных молекул полифункционального каликс[n]арена, или с двумя фосфорильными группами из одной и той же молекулы каликс[n]арена?
4. В разделах 4.2-4.3 представлены очень интересные данные по экстракции $Am(III)$ и $Eu(III)$ из карбонатно-щелочных растворов функционализированными каликсаренами и тиакаликсаренами. На всех графиках зависимостей коэффициентов распределения $Am(III)$ и $Eu(III)$ от pH растворов, рис. 4.2-2–4.2-4, 4.3-2, 4.3-3, 4.3-5–4.3-6 наблюдаются максимумы в области pH от 12 до 13. Чем вызвано наличие этих максимумов? В тексте диссертации это практически не отражено. Также следовало бы прояснить позицию автора, по каким функциональным группам происходит образование экстрагируемых комплексов, учитывая образование в водной фазе анионных карбонатных комплексов и $Am(III)$, и $Eu(III)$, а также наличие «кооперативного эффекта» при связывании экстрагируемого металла. Это тем более важно, так как при переходе от каликс[4]арена **1** к тиакаликс[4]арену **10**, у которых нет дополнительных функций по верхнему обводу, коэффициенты распределения $Am(III)$ возрастают на 3 порядка?
5. С. 169. Отмечено, что при экстракции $Np(V)$ из карбонатных растворов в области $pH=11-13,5$ «нептуний существует в форме растворимых бикарбонатных и трикарбонатных комплексов во всем диапазоне pH ». Нептуний не образует бикарбонатных комплексов ни в области $pH=11-13,5$, ни в области $pH=7-11$, также как и другие актиноиды. Все комплексы являются карбонатными, т.е. лигандом во всех комплексах является карбонатная группа

CO_3^{2-} . В зависимости от pH раствора количество карбонатных лигандов изменяется – увеличивается от 1 до 3 с ростом pH от 7 до 12.

6. Заключительные разделы четвертой главы посвящены экстракции ^{137}Cs и ^{241}Am из карбонатно-щелочных растворов О-замещёнными *пара*-алкилкаликс[8]аренами. На примере ^{137}Cs показано, что эти каликсарены являются эффективными экстрагентами щелочных металлов. В этой связи следует ожидать соэкстракцию натрия при извлечении цезия и других элементов из растворов, содержащих в достаточно большой концентрации карбонат и гидроксид натрия. Поэтому, при определении составов экстрагируемых соединений в карбонатно-щелочных средах следовало бы учитывать распределение натрия в фазу экстрагента. К сожалению, влияние карбоната и гидроксида натрия на распределение ^{137}Cs и ^{241}Am и состав образующихся экстрагируемых соединений не обсуждается в диссертационной работе.

7. В разделе «5.2.2 Экстракция радионуклидов из реальных ВАО ФГУП ПО «Маяк» с помощью «смешанного» каликс[8]арена БН 6/2» представлена схема выделения радионуклидов, рис. 5.2.2-4, и результаты испытаний по этой схеме, рис. 5.2.2-5. Если результаты цикла экстракция – реэкстракция на стадиях насыщения (ступень 1 и ступень 5) подробно описаны в цифровом выражении, то результаты по ступеням 2, 3, 4 практически отсутствуют. Какие результаты достигнуты на этих ступенях и как предлагается дальше использовать экстракты с этих стадий? Также непонятно, удалось ли извлечь и в какой степени α -излучатели из фильтрованного раствора щелочного ВАО на стадиях исчерпывающей или насыщающей экстракции по рассмотренной схеме?

Сделанные замечания, тем не менее, не снижают теоретической и практической ценности диссертации. Научная новизна, актуальность и практическая значимость полученных результатов позволяют считать представленную работу полностью соответствующей критериям, предъявляемым к докторским диссертациям.

Тема и содержание работы соответствуют профилю Совета по специальности 1.4.13 – Радиохимия и паспорт специальности 1.4.13 – Радиохимия в области исследований: «5. Методы выделения, разделения и очистки радиоактивных элементов и изотопов. Экстракционные, сорбционные, электрохимические, хроматографические процессы разделения в радиохимии. Ядерно-физические методы в радиохимии».

Диссертация Караван Марии Дмитриевны по своей актуальности, научной новизне, объёму выполненных исследований, практической значимости полученных результатов является законченной научно-квалификационной

работой, в которой содержится решение важной научной задачи: разработка физико-химических основ процессов экстракционного выделения актиноидов и долгоживущих продуктов деления из азотнокислых и карбонатно-щелочных сред с помощью нового класса перспективных соединений с каликсареновой платформой и их применение в аналитических и технологических целях. Диссертационная работа соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, в том числе критериям, установленным п. 9–14 Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 N 842 (ред. от 25.01.2024) «О порядке присуждения ученых степеней» (вместе с «Положением о присуждении ученых степеней»), а её автор, **Караван Мария Дмитриевна**, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.13 – Радиохимия.

Официальный оппонент:
заведующий кафедрой технологии
редких элементов и наноматериалов
на их основе ФГБОУ ВО «Российский
химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»,
доктор химических наук, профессор

С.И. Степанов

Степанов Сергей Илларионович,
доктор химических наук по специальности 05.17.02 – технология редких,
рассеянных и радиоактивных элементов, профессор.
Почтовый адрес: 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9
Телефон: 8 (495)496-76-09
E-mail: chao_step@mail.ru

Я, Степанов Сергей Илларионович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

С.И. Степанов

Подпись Степанова С.И. заверяю:
Ученый секретарь
РХТУ им. Д.И. Менделеева



Н.А. Макаров

11.03.2024 г.

Я, Степанов Сергей Илларионович, согласен быть официальным оппонентом диссертационной работы Караван Марии Дмитриевны «Функционализированные каликсарены: структура, экстракционные свойства и применение для фракционирования высокоактивных отходов», представленной на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.13 — «Радиохимия».

О себе сообщаю:

Ученая степень - доктор химических наук по специальности 05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Ученое звание - профессор

Место работы - ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Должность - заведующий кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе

Адрес для переписки - 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

Контактный телефон: 8 (495)496-76-09

Электронная почта: chao_step@mail.ru

Список публикаций по специальности оппонируемой диссертации:

1. Boyarintsev A.V., **Stepanov S.I.**, Kostikova G.V., Zhilov V.I., Safiulina A.M., Tsivadze A.Yu. Separation and purification of elements from alkaline and carbonate nuclear waste solutions // Nuclear Engineering and Technology. 2023. Т. 55. Вып. 2. С. 391 - 407. DOI <https://doi.org/10.1016/j.net.2022.09.030>.
2. Chervyakov N.M. , Boyarintsev A.V., Kostikova G.V., **Stepanov S.I.** Dissolution of Actinide Oxides in Carbonate Solutions // Radiochemistry. 2023. Т. 65. Вып. 3. С. 274 - 285. DOI 10.1134/S1066362223030025.
3. **Stepanov S.I.**, Yen Hoa Nguyen Thi, Boyarintseva E.V., Boyarintsev A.V., Kostikova G.V., Tsivadze A.Yu. Separation of Rare-Earth Elements from Nitrate Solutions by Solvent Extraction Using Mixtures of Methyltri-n-octylammonium Nitrate and Tri-n-butyl Phosphate// Molecules, 2022. V. 27, № 2. P. 557.
4. **Stepanov S.I.**, Nguyen Thi Yen Hoa, Chekmarev A.M., Tsivadze A.Y. Chemistry of Solvent Extraction of $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ from Nitrate Solutions with TOMAN–TBP Mixtures in Toluene//Doklady Chemistry, 2021. Vol. 496. Part 2. P. 32–37. DOI:10.1134/S0012500821020051.
5. **Stepanov S.I.**, Nguyen Thi Yen Hoa, Chekmarev A.M., and Tsivadze A.Yu.. Chemistry of the Extraction of $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ from Nitrate Solutions with Mixtures of Tri-n-Octyl methylammonium Nitrate and Tri-n-Butyl Phosphate in Toluene//Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2021. Vol. 55. No. 2. P. 270–275. DOI:10.1134/S0040579521020111

6. Boyarintsev A.V., Kostikova G.V., **Stepanov S.I.**, Shoustikov A.A., Chekmarev A.M., Tsivadze A.Yu. Separation of uranium(VI) and americium(III) by Extraction from Na_2CO_3 – H_2O_2 solutions using methyltrioctylammonium carbonate in toluene// Solvent Extraction and Ion Exchange, 2021. V. 39, №7. P. 745-763.
7. Boyarintsev A.V., **Stepanov S.I.**, Chekmarev A.M., Tsivadze A.Yu. Reprocessing of fluorination ash surrogate in the CARBOFLUOREX Process// Nuclear Engineering and Technology, 2020. V. 52, № 1. P. 109-114.

Согласен на размещение сведений в сети «Интернет» на сайте ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского РАН

«5» марта 2024 г.

С.И. Степанов

Подпись Степанова С.И. заверяю:

Ученый секретарь

РХТУ им. Д.И. Менделеева



Н.А. Макаров