

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

доктора химических наук **Туранова Александра Николаевича**
о диссертации **Караван Марии Дмитриевны**

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

Актуальной задачей атомной промышленности по-прежнему остаётся поиск новых, эффективных и безопасных методов извлечения радионуклидов в процессах переработки отработавшего ядерного топлива и обращения с высокоактивными отходами. В настоящий момент востребованной является экстракционная технология выделения радионуклидов из азотнокислых растворов, однако в последние годы возрос интерес и к переработке ОЯТ в карбонатных средах - благодаря их «естественной безопасности» по сравнению с экстракционными технологиями, включающими контакт азотной кислоты с органическим экстрагентом.

В качестве перспективных экстрагентов, которые могли бы извлекать РЗЭ, актиниды и продукты деления, рассматриваются различные производные каликсаренов – макроциклических лигандов, структура которых может быть модифицирована введением различных функциональных групп. Отдельные представители данного класса соединений уже показали свою эффективность в отношении извлечения трансурановых элементов, стронция и цезия из азотнокислых сред. Их применимость к экстракции радионуклидов в карбонатно-щелочных средах также представляет определённый интерес, тем более, что в литературе имеются данные об успешном применении полифенольных соединений (в частности, олигомеров алкилфенолов, алкилпирокатехинов и т.д.).

Несмотря на большое количество исследований в этой области, они большей частью направлены на решение конкретных практических задач, в то время как для дальнейшего развития экстракционных методов, основанных на применении сложных супрамолекулярных лигандов, необходима разработка научных основ таких процессов - изучение механизмов экстракции и закономерностей выделения радионуклидов с использованием каликсаренов. С этой точки зрения цель диссертации - разработка физико-

химических основ процессов комплексообразования каликсаренов и экстракции актинидов и продуктов деления из кислотных и карбонатно-щелочных сред – не вызывает сомнений в своей **актуальности**.

Диссертационная работа хорошо структурирована и состоит из введения, 5 основных глав, выводов, списка цитируемой литературы приложения.

Во **введении** подробно описаны степень разработанности темы исследования, основные задачи и направления работы, научная новизна и практическая значимость, перечислены положения, выносимые на защиту.

Глава 1 содержит основную информацию об объектах исследования, как о сложных макроциклических системах, путях возможной модификации первоначальной каликсареновой платформы для создания лигандов, проявляющих экстракционные свойства по отношению к радионуклидам. Литературный обзор отражает современное состояние научных исследований по теме диссертации, а его качество подтверждается количеством ссылок (265 наименований).

В **Главе 2** приведены экспериментальные данные по комплексообразующей способности фосфорилированных каликсаренов по отношению к f -элементам, такие как стехиометрия образующихся комплексов, константы их устойчивости, термодинамические параметры процесса. Автором сделаны выводы о влиянии структурных особенностей различных групп каликсаренов на эффективность комплексообразования с учётом влияния сольватирующей способности растворителей и природы извлекаемых катионов.

В **Главе 3** представлен массив данных по экстракции новыми каликс- и тиакаликсаренами радионуклидов РЗЭ, актинидов и технеция из азотнокислых сред. Экспериментально установлено увеличение экстракционной способности ряда каликсаренов по отношению к РЗЭ и актинидам по сравнению с их моноаналогами, получившее название «эффекта каликсареновой платформы» или «кооперативного эффекта». Показано, что данный эффект ярче всего выражен в случае каликс[4]аренов, находящихся в конусной конформации и содержащих алкилфосфиноксидные группы в верхнем ободе. Впервые показано, что ряд замещённых по верхнему ободу каликс[4]аренов с алкильными радикалами в фосфиноксидных группах обладают повышенной растворимостью в воде и слабокислых водных растворах, а также проявляют свойства поверхностно-активных веществ, образуя агрегаты, способствующие более эффективному

извлечению радионуклидов. Предложен метод мицеллярного выделения радионуклидов водными растворами таких каликсаренов в аналитических целях. Установлено, что тиакаликсарены, находящиеся в конусной конформации, за счёт увеличения размера полости в сравнении с их аналогами, не содержащими атомов серы, проявляют большую экстракционную способность по отношению к трёхвалентным актинидам и лантанидам.

Глава 4 посвящена изучению экстракционных свойств новых функционализированных каликс[*n*]аренов по отношению к актинидам и цезию в карбонатно-щелочных средах. Проведено систематическое исследование экстракции радионуклидов пятью различными группами каликсаренов.

Анализ экспериментальных данных позволил сделать выводы относительно структурных особенностей, которые, по всей видимости, оказывают ключевое влияние на эффективность экстракции радионуклидов. Так, в группе *пара-трет*-бутилкаликс- и тиакаликсаренов соединения с краун-эфирным фрагментом больше подходят для извлечения цезия, в то время как для эффективной экстракции америция необходимо наличие в молекуле экстрагента «мягких» мостиковых атомов серы.

В группе гидроксикаликс[8]аренов с разным соотношением изононильных и *трет*-бутильных групп в верхнем ободе экспериментально показано, что последовательная замена *трет*-бутильных групп изононильными приводит к улучшению растворимости в органических растворителях, но при этом падает экстракционная способность лиганда. Для этой группы соединений выявлена склонность к агрегации, причём размеры образующихся агрегатов зависят не только от конкретного органического растворителя, но и от pH водной фазы, с которой в процессе экстракции контактирует экстрагент. Установлено, что агрегация частиц в растворе с течением времени усиливается и способствует более полному выделению радионуклидов.

Среди изученных каликс[4]аренов выявлены соединения, перспективные с точки зрения разработки процессов разделения РЗЭ и ТПЭ, а также пары америций – кюриий. Это представители ряда тиакаликсаренов и каликсаренсульфонов, для которых коэффициент разделения пары америций-европий в отдельных случаях превышает 40, а для пары америций – кюриий достигает 8.

Глава 5 описывает варианты совместного извлечения радионуклидов из модельных и реальных радиоактивных отходов методами жидкостной и мицеллярной экстракции с использованием наиболее эффективных лигандов. Приведены данные испытаний экстракционных систем как с кислыми, так и со щелочными отходами ФГУП ПО «Маяк». Показано, что метод мицеллярной экстракции больше подходит для аналитических целей, в то время как традиционная жидкостная экстракция за 3 контакта обеспечивает выделение из ВАО до 99,9% суммарной альфа-активности, что делает предложенный метод принципиально возможным в применении к переработке азотнокислых ВАО. Проверка метода переработки щелочных отходов показала перспективность использования экстракционной системы на основе изононил-гексагидроксикаликс[6]арена ИН6, так как при испытаниях в динамических условиях этой смеси продемонстрировано достижение коэффициента очистки от цезия свыше 500.

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что:

- 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, стронцию 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.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением различных методов исследования с использованием современного аналитического оборудования, детальным анализом полученных данных, а

также апробацией основных результатов работы на большом числе российских и международных конференций.

Выводы и положения, выносимые на защиту, являются обоснованными и соответствуют поставленным задачам.

Практическая значимость полученных результатов:

- 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.

Автореферат диссертации соответствует её содержанию. Основные результаты диссертации отражены в 17 статьях в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК и библиографические базы данных Web of Science, Scopus, RSCI. Кроме того, материалы диссертационной работы представлены в виде докладов на большом числе российских и международных научных конференций.

При общей высокой оценке работы имеются некоторые **вопросы и замечания:**

1. Следовало бы сопоставить эффективность и селективность исследованных соединений и известных бидентатных фосфорорганических соединений при экстракции из азотнокислых растворов, а при экстракции из карбонатно-щелочных сред - с олигомерными фенольными экстрагентами.

2. Для более полной характеристики исследованных соединений следовало бы привести данные по экстракции ими азотной кислоты, а также данные по растворимости исследованных экстрагентов в органических растворителях и в водных растворах экстракционных систем.

3. Следовало бы более детально описать методику определения коэффициентов распределения при мицеллярной экстракции, определения объема изолированной фазы.

4. Учитывая высокую растворимость ряда исследованных соединений в водной фазе и возможную агрегацию в органической и водной фазах, следовало бы обосновать возможность использования зависимости коэффициентов распределения от исходной концентрации экстрагента в органической фазе для определения стехиометрических соотношений металл:лиганд в экстрагируемых комплексах. Учитывалась ли экстракция натрия при определении таких соотношений при экстракции из щелочных растворов?

5. Следует объяснить различие в данных по экстракции Am(III) и Eu(III) соединением С84. На рис. 3.1.2-4 $D_{Am} > D_{Eu}$ при $[L] = 5 \cdot 10^{-4}$ М и, судя по этому графику, селективность $\beta_{Am/Eu}$ растет с ростом концентрации экстрагента, но на рис. 3.1.2-2 при $[L] = 0.01$ М $D_{Am} = D_{Eu}$.

6. Имеются опечатки в формулах экстрагентов на рис. 1.3-8 (олигомеры 10S и 101K) и на рис. 4.2-1 (соединение 4).

Сделанные замечания не снижают теоретической и практической ценности диссертации. Диссертационная работа Караван М.Д. является законченной исследовательской работой, выполненной на высоком научном уровне.

Тема и содержание работы соответствуют профилю Совета по специальности 1.4.13 – радиохимия и конкретно следующим областям исследований, предусмотренным паспортом этой специальности: 2. Состояние и распределение радионуклидов в различных фазах. Процессы фазообразования и коллоидообразования. 5. Методы выделения, разделения и очистки радиоактивных элементов и изотопов. Экстракционные, сорбционные, электрохимические, хроматографические процессы разделения в радиохимии. Ядерно-физические методы в радиохимии. 8. Химия ядерного топлива. Научные основы радиохимической технологии и проблемы обращения с радиоактивными отходами. Радиохимические аспекты ядерной трансмутации.

Таким образом, диссертация Караван Марии Дмитриевны по своей актуальности, научной новизне, объёму выполненных исследований, практической значимости полученных результатов 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 искомой степени доктора химических наук по специальности 1.4.13 – Радиохимия.

Официальный оппонент:

Туранов Александр Николаевич

Доктор химических наук (05.17.02)

Федеральное государственное бюджетное

учреждение науки Институт физики твёрдого тела

имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук (ИФТТ РАН)

Ведущий научный сотрудник

142432, Черноголовка Московской области,

ул. Акад. Осипьяна, 2, ИФФТ РАН

8(496)522-82-07

turanov@issp.ac.ru

Александр Николаевич Туранов

Я, Туранов Александр Николаевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

«4» марта 2024 г.

Подпись Туранова А.Н. удостоверяю.

Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук

Кандидат физ.-мат. наук



А.Н. Терещенко

Я, Туранов Александр Николаевич, 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, специальность 05.17.02 - Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Ученое звание – нет

Место работы – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук, лаборатория квантовых кристаллов

Должность – ведущий научный сотрудник

Адрес для переписки – 142432 Черноголовка Московской обл., ул. Академика Осипьяна, 2, ИФТТ РАН

Контактный телефон – 8 496 522 82 07

Электронная почта – turanov@issp.ac.ru

Список публикаций по специальности оппонируемой диссертации:

1. А.Н. Туранов, В.К. Карандашев, В.Е. Баулин, Д.В. Баулин. Экстракция U(VI), Th(IV), PЗЭ(III) и Sc(III) из нитратных и перхлоратных растворов 1,5- бис[ди(п-толил)фосфорил]-3-оксапентаном. Радиохимия. 2023. Т. 65. № 4. С. 310-315.
2. А.Н. Туранов, В.К. Карандашев, О.И. Артюшин, В.К. Брель. Экстракция актинидов и лантанидов из азотнокислых растворов диоксидами дифосфинов в присутствии ионной жидкости. Радиохимия. 2023. Т. 65. № 5. С. 410-417.
3. А.Н. Туранов, В.К. Карандашев, Г.В. Костикова, А.М. Федосеев, О.И. Артюшин, В.К. Брель. Экстракционные свойства полифосфорилированных пиридинов в азотнокислых средах. Радиохимия. 2023. Т. 65. № 6. С. 526- 531.
4. A.N. Turanov, V.K. Karandashev. Synergistic extraction of lanthanides(III) from acidic aqueous solutions with mixtures of bis(diphenylcarbamoylmethylphosphine oxide) ligands and dinonylnaphtalene sulfonic acid. Solvent Extraction and Ion Exchange. 2023. V. 41. P. 868-884.
5. A.N. Turanov, V.K. Karandashev. Triflimide effect in solvent extraction of rare-earth elements from nitric acid solutions by TODGA. Solvent Extraction and Ion Exchange. 2023. V. 41. P. 885-904.
6. A.N. Turanov, V.K. Karandashev, E.V. Sharova, O.I. Artyushin, G.V. Kostikova, A.M. Fedoseev. Effect of bis(methylimidazolium) ionic liquid on the extraction of actinides and lanthanides with bis(diphenylcarbamoylmethylphosphine oxide) extractant from nitric acid solutions. Radiochimica Acta. 2023. V. 111. P. 601-612.

7. A.N. Turanov, V.K. Karandashev, O.I. Artyushin, E.V. Sharova. Solvent extraction of lanthanides(III) from nitric acid solutions with novel functionalized ionic liquids based on the carbamoyl(methyl)phosphine oxide pattern in molecular diluents. Solvent Extraction and Ion Exchange. 2022. V. 40. P. 203-215.
8. A.N. Turanov, V.K. Karandashev, A. N. Yarkevich. Novel bis(diphenylcarbamoylmethylphosphine oxide) ligand for effective extraction of actinides and lanthanides from nitric acid solutions. Solvent Extraction and Ion Exchange. 2022. V. 40. P. 493-517.
9. А.Н. Туранов, В.К. Карандашев, А.Н. Яркевич. Экстракция U(VI), Th(IV) и РЗЭ (III) из азотнокислых растворов бис[(дифенилфосфорил)ацетамидо]алканами. Радиохимия. 2021. Т. 63. № 4. С. 356-363.
10. A.N. Turanov, V.K. Karandashev, O.I. Artyushin, V.K. Brel. 1,2,4,5-Tetra(diphenylphosphinyl)benzene as novel effective extractant for actinides and lanthanides. Solvent Extraction and Ion Exchange. 2020. V. 38. P. 166-179.
11. А.Н. Туранов, В.К. Карандашев, А.Н. Яркевич, В.А. Хвостиков. Экстракция РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) из азотнокислых растворов дифенил(дибутилкарбамоилметил)фосфиноксидом в присутствии бис[(трифторметил)сульфонил]имидов четвертичных аммониевых оснований. Радиохимия. 2019. Т. 61. № 6. С. 489-494.
12. A.N. Turanov, V.K. Karandashev, A.V. Kharlamov, N.A. Bondarenko, N.A. Khvostikov. Extraction of lanthanides(III) from perchlorate solutions with carbamoyl- and phosphorylmethoxymethylphosphine oxides and tetrabutyl diglycolamide. Solvent Extraction and Ion Exchange. 2019. V. 37. P. 65-80.

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

«4» марта 2024 г.



А.Н.Туранов

Подпись А.Н. Туранова удостоверяю.

Ученый секретарь Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Институт физики твердого тела имени Ю.А.Осипьяна
Российской академии наук

Кандидат физ.-мат. наук



А.Н. Терещенко