

Соискатель: **КАРАВАН МАРИЯ ДМИТРИЕВНА**

Тема диссертационной работы:

«ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ КАЛИКСАРЕНЫ: СТРУКТУРА, ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ»

Шифр и наименование научной специальности и отрасли науки, по которым выполнена диссертация:

1.4.13 – РАДИОХИМИЯ; ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

На заседании **28 МАРТА 2024 ГОДА** ДИССЕРТАЦИОННЫЙ СОВЕТ **24.1.195.01** на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского Российской академии наук **ПРИНЯЛ РЕШЕНИЕ: ПРИСУДИТЬ КАРАВАН МАРИИ ДМИТРИЕВНЕ** УЧЕНУЮ СТЕПЕНЬ **ДОКТОРА ХИМИЧЕСКИХ НАУК** ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ **РАДИОХИМИЯ** за создание научных основ экстракционного выделения актинидов и ряда долгоживущих продуктов деления из азотнокислых и карбонатно-щелочных сред с помощью нового класса соединений с каликсареновой платформой и обоснование их перспективности для применения в целях фракционирования высокоактивных отходов и аналитического концентрирования радионуклидов.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **18** человек, включая **4** докторов наук по специальности 1.4.13 – радиохимия (отрасль наук – химические науки), участвовавших в заседании, из **25** человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – **17**, против – **1**, недействительных бюллетеней – **0**.

(Протокол № 2 от 28.03.2024).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.195.01 (Д 002.109.01),
созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и
аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук
по диссертации на соискание ученой степени доктора наук

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 28.03.2024 № 2

О присуждении **Караван Марии Дмитриевне**, гражданке Российской Федерации, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация **«Функционализированные каликсарены: структура, экстракционные свойства и применение для фракционирования высокоактивных отходов»** по специальности 1.4.13– радиохимия принята к защите 21 декабря 2023 года (протокол заседания № 6) диссертационным советом 24.1.195.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН); 119991, ГСП-1, Москва, ул. Косыгина, 19; приказ о создании диссертационного совета № 75/нк от 15 февраля 2013 года.

Соискатель **Караван Мария Дмитриевна**, 26 февраля 1983 года рождения, в 2004 году окончила Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования «Санкт-петербургский государственный университет» (химический факультет, кафедра радиохимии) по специальности «химия». В 2007 г. окончила очную аспирантуру Радиевого института им. В.Г. Хлопина по направлению Химические науки, профиль Радиохимия. Диссертацию на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14 – Радиохимия «Фосфорилированные каликс[*n*]арены как перспективные экстрагенты для выделения актинидных и некоторых осколочных элементов из азотнокислых сред» защитила в 2009 г. в диссертационном совете, созданном на базе Акционерного общества «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина» ГК «Росатом».

Караван М.Д. работает старшим научным сотрудником в Акционерном обществе «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина» ГК «Росатом».

Диссертация выполнена в отделе химии актиноидов Акционерного общества «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина» ГК «Росатом».

Научный консультант – доктор химических наук **Смирнов Игорь Валентинович**, Акционерное общество «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина» ГК «Росатом», отдел учёного секретаря, учёный секретарь.

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), кафедра технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, заведующий кафедрой;

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

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», г. Москва в своём **положительном отзыве**, подписанном кандидатом химических наук, доцентом кафедры радиохимии химического факультета Петровым Владимиром Геннадьевичем и утверждённом проректором Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» Андреем Анатольевичем Федяниным, указала, что тема диссертации, посвящённая поиску экстрагентов для выделения различных групп радионуклидов не только из кислых, но и из щелочных и карбонатно-щелочных сред, является актуальной и обоснованной. *Научная новизна работы* определяется рядом новых фундаментальных наблюдений: впервые получен массив экспериментальных и расчетных данных по комплексообразованию каликсаренов, содержащих фосфиноксидные группы в верхнем или нижнем ободке, а также каликсарен-дифосфонатов, в гомогенной среде; данные по экстракции актинидов и продуктов деления каликс- и тиакаликсаренами из азотнокислых сред и экстракции актинидов и цезия из карбонатно-щелочных сред с помощью тиакаликсаренов и гидроксикаликсаренов. Установлены взаимосвязи между структурой каликсаренов и их экстракционными свойствами по отношению к редкоземельным элементам, актинидам, цезию, технецию. Обнаружена способность фосфорилированных каликс[4]аренов и гидроксикаликс[6.8]аренов к мицеллообразованию, установлена связь размеров образующихся мицелл с эффективностью экстракции радионуклидов. *Теоретическая значимость* работы заключается в получении новых сведений о процессах, происходящих при комплексообразовании фосфорилированных каликсаренов. Полученные экспериментальные результаты, такие как стехиометрия образующихся комплексов и величины их констант устойчивости, представляют собой значительный вклад в понимание физико-химических основ выделения и концентрирования радионуклидов. Полученные результаты представляют собой научную основу для процессов обращения с высокоактивными отходами на предприятиях России и могут быть использованы на ФГУП «ПО «Маяк» и других

предприятиях Госкорпорации «Росатом» при разработке технологий разделения редкоземельных и трансплутониевых элементов, разделения америция и кюрия, а также обращения с высокоактивными отходами в соответствии с ключевыми вопросами стратегии развития ядерной энергетики России в ближнесрочной перспективе; представляют интерес для разрабатываемого в РХТУ им. Д.И. Менделеева КАРБЭКС-процесса переработки ОЯТ в карбонатных средах; и могут использоваться в учебных курсах для магистров и аспирантов, проходящих обучение по специальности 1.4.13 – Радиохимия, что свидетельствует об их *практической значимости*.

Соискатель имеет 23 опубликованные работы, в том числе по теме диссертации опубликовано 17 статей и 2 патента в соавторстве, из них в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в Международных реферативных базах данных и рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов диссертации – 15 статей (категории K1 и K2).

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

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. Marcocycl. 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

И в патентах:

1. 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.
2. 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.

В работах представлены результаты исследования процессов комплексообразования фосфорилированных каликсаренов с f -элементами в гомогенных средах (метанол, ацетонитрил), процессов экстракционного выделения РЗЭ, актинидов и технеция каликс- и тиакаликсаренами из азотнокислых сред, процессов экстракционного выделения цезия и актинидов из карбонатно-щелочных сред тиакаликс- и гидроксикаликсаренами, результаты исследования мицеллярных свойств каликсаренов в водной и органической фазах, результаты исследований радиолитической устойчивости предложенных для процессов переработки ВАО каликсаренов, а также результаты статических и динамических испытаний экстракционных систем на основе функционализированных каликсаренов на модельных и реальных ВАО ФГУП «ПО «Маяк».

Все публикации Караван М.Д. соответствуют теме диссертационной работы. Недостоверные сведения об опубликованных соискателем учёной степени работах в диссертации отсутствуют. Требования к публикациям (пп. 13 и 14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в редакции от 25.01.2024) выполнены полностью. Наиболее значимые научные работы по теме диссертации входят в российские и международные базы данных, а также в перечень изданий ВАК при Минобрнауки России, в которых должны быть опубликованы основные результаты диссертационных исследований, в том числе по специальности 1.4.13 – радиохимия.

На диссертацию и автореферат поступило 7 отзывов. Все отзывы положительные. Положительные отзывы без замечаний поступили от:

Иванова Ивана Александровича, кандидата технических наук, директора Озёрского технологического института – филиала Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (ОТИ НИЯУ МИФИ)

Положительные отзывы с вопросами, замечаниями и рекомендациями поступили от:

Милютина Виталия Витальевича, доктора химических наук, заведующего лабораторией хроматографии радиоактивных элементов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН):

– Насколько агрегативно устойчивы во времени мицеллы экстрагента при мицеллярной экстракции?

– Была ли изучена радиационная стойкость предложенных экстракционных систем и состав продуктов их деструкции?

Логунова Михаила Васильевича, кандидата технических наук, советника генерального директора Федерального государственного унитарного предприятия «Производственное объединение «Маяк» (ПО «Маяк»):

– На стр.17 автореферата автор, рассматривая влияние степени конденсации лиганда на эффективность извлечения радионуклидов, упоминает, что экстракционная способность тетрамеров из кислых сред выше, чем гексамеров. При этом последние, по мнению автора, обладают большей структурной подвижностью. Возникает вопрос – нет ли здесь противоречия. Как правило, лиганды, в том числе, например, макроциклы, обладающие большей конформационной свободой, демонстрируют более высокую экстракционную эффективность.

– На стр. 18-19 автореферата автор констатирует наличие систематического «кооперативного» (синергетного) эффекта для лигандов с функциональными группами в верхнем ободе и его отсутствие, или даже антисинергию, для лигандов с аналогичными функциональными группами в нижнем ободе, но никак не объясняет и не комментирует это различие. Не связан ли данный эффект с тем, что группы в верхнем ободе соединены с каликс-группой простым углеводородным мостиком, а в нижнем координируются с ней через фенольный атом кислорода? Здесь было бы целесообразным проведение соответствующих квантово-химических расчетов.

– Упоминание автором на стр. 22 автореферата о том, что формы зависимостей коэффициентов распределения европия (а, судя по рис. 5, и америция тоже) от концентрации азотной кислоты при жидкостной и мицеллярной экстракции схожи, а также о том, что максимум соответствует такой концентрации кислоты, при которой лиганд из экстракционной смеси перестает вымываться в водную фазу, а механизм образования собственной фазы лиганда при мицеллярной экстракции меняется (коллоид на осадок) позволяет предположить, что жидкостная экстракция с исследованными лигандами является вариантом мицеллярной экстракции. То есть извлечение нуклидов в варианте «жидкостной» экстракции происходит в результате вымывания лиганда в водную фазу, образования мицеллы, захвата мицеллой иона металла и последующего поглощения мицеллы органической фазой. Такой механизм объяснил бы более низкую эффективность экстракции в «жидкостном» варианте с разбавителем и в варианте мицеллярной экстракции без разбавителя, поскольку в варианте мицеллярной экстракции в процессе участвует весь введенный в систему лиганд, а в «жидкостном» только та часть лиганда, которая временно перераспределилась в водную фазу за счет вымывания. Как автор может это прокомментировать?

– На стр. 25 автореферата автор связывает более низкую эффективность извлечения америция после превышения соответствующей пограничной концентрации азотной кислоты при мицеллярной экстракции и агрегации мицелл в осадок исключительно с уменьшением удельной поверхности фазы лиганда. По мнению рецензента, если бы это было так, то пострадала бы кинетика процесса, но со

временем степень извлечения, что с мицеллами, что с осадком, выравнилась бы. В связи с отсутствием такого эффекта можно предположить более фатальный процесс – экранирование функциональных центров на химическом уровне. Эту гипотезу подтверждают данные, приведенные в табл. 1 на стр. 36.

– На стр. 30 автореферата автор выстраивает ряд элементов по их эффективности извлечения из карбонатно-щелочных сред при помощи ТКА (Am(III) , Eu(III)) > (U(VI) , Np(V)) >> Pu(IV) . Чем объясняется такая зависимость – исключительно спецификой экстракционных свойств ТКА или большей/меньшей устойчивостью гидроксидных/карбонатных комплексов указанных элементов, то есть более или менее затруднительной переконкомплексацией?

– На стр. 35 автореферата обращает на себя внимание исключительно высокая степень извлечения технеция. Поскольку в азотнокислых растворах технеций, как правило, находится в анионной форме, как автор объясняет эффект извлечения аниона наряду с катионами актинидов, лантанидов и палладия?

– На стр. 39 автореферата упоминается, что суммарный коэффициент очистки щелочных ВАО от α -излучателей при экстракции ИН6 в многостадийном варианте составил около 100. Ниже приведены коэффициенты распределения α -нуклидов на первых трех контактах экстрагента с раствором, составляющие 5,7 / 0,5 / 0,4 соответственно. Как при таких значениях коэффициента распределения и явном тренде на их уменьшение от контакта к контакту итоговый коэффициент очистки составил около 100 – непонятно.

Тананаева Ивана Гундаровича, доктора химических наук, член-корреспондента РАН, заместителя генерального директора Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ РАН) по научной работе, директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук (ИХТРЭМС КНЦ РАН):

– В Главе 2, посвящённой процессам комплексообразования, очевидно, проведён весьма обширный объём экспериментальных исследований, на основании которого в дальнейшем базировались полученные выводы о возможной стехиометрии образующихся комплексов и движущих силах их образования. Тем не менее, весь он как бы находится «за пределами» текста автореферата, не позволяя читателю оценить весь массив полученных данных. Было бы уместно для каждой из трёх групп изученных фосфорилированных каликсаренов представить не только окончательные выводы, но и некоторые промежуточные результаты в виде таблиц с приведёнными там термодинамическими характеристиками.

– В Главе 3 при описании экстракционной эффективности фосфорилированных каликсаренов по отношению к ^{241}Am и ^{152}Eu для соединений с фосфиноксидными группами в верхнем ободе (рис. 5) визуально прослеживается, хоть и незначительная, тенденция более эффективного извлечения европия по сравнению с америцием во всём диапазоне концентрации азотной кислоты 0,1 -6 моль/л. Сохраняется ли эта

тенденция для аналогов, замещённых фосфиноксидными группами по нижнему ободу и для производных с дифосфонатными группами в верхнем ободу? Возможно, имело бы смысл дополнить представленные в тексте и на рисунках данные значениями коэффициента разделения пары Am/Eu.

Антипина Игорь Сергеевича, доктора химических наук, член-корреспондента РАН, профессора кафедры органической и медицинской химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования Казанский (Приволжский) университет (КФУ):

– В автореферате используются две системы нумерации исследуемых соединений: цифровая и буквенно-цифровая (например, C2, C86, БН6/2, ИН6 и т.д.). Последние обозначения взяты из опубликованных статей, но в диссертации предпочтительна сквозная нумерация соединений.

– Значительная часть рисунков очень плохого качества и практически не читаемы. Диаграммы взяты не из соответствующего редактора, а скопированы из каких-то материалов с низким разрешением. Это относится и ко многим формулам.

– Интерпретация значений энтропии комплексообразования представляет крайне сложную задачу, требующую знание структуры комплексов (не только стехиометрии!). В частности, сколько молекул растворителя остается у центрального катиона, у лиганда и т.д. В связи с этим приведенные рассуждения о причинах влияния растворителя на энтропию комплексообразования являются достаточно поверхностными. Более того, с заявлением, что метанол более сильно сольватирующий растворитель для катиона европия (с. 13), чем ацетонитрил, трудно согласиться, поскольку, известно, что он вытесняет молекулы воды и спирта из первой координационной сферы катионов РЗЭ в смешанных средах за счет большего дипольного момента (при приблизительно одинаковых значениях донорных чисел рассматриваемых растворителей).

Афонина Михаила Александровича, кандидата химических наук, доцента кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» (СПбГТИ(ТУ)):

– В автореферате на рисунке 5 следует указать доверительные интервалы коэффициентов распределения америция-241 и европия-152, на рисунке 6 коэффициентов распределения урана-233, на рисунке 7 коэффициентов распределения америция-241 и европия-152, на рисунке 9 коэффициентов распределения европия-152. А также в таблице I следует указать доверительные интервалы величин извлечения радионуклидов.

– В тексте диссертации также в большинстве таблиц и на рисунках отсутствуют доверительные интервалы экспериментальных значений коэффициентов распределения, коэффициентов массопередачи, содержания радионуклидов в продуктах, удельной активности радионуклидов, степени извлечения радионуклидов

Шадрина Андрея Юрьевича, доктора химический наук, старшего научного сотрудника, заместителя директора – директора направления радиохимии частного учреждения по обеспечению научного развития атомной отрасли «наука и инновации» (ЧУ НиИ):

– К недостаткам следует отнести, то что сформулированные по результатам работы выводы не позволяют судить о достижении автором поставленных целей, так как информация о решенных задачах, о научной новизне, о положениях, выносимых на защиту, в выводах отсутствует. Вся эта информация присутствует в автореферате, и поэтому отмеченные недостатки не снижают ценности работы и её значения для науки и техники.

В целом, в поступивших отзывах отмечается, что представленные замечания не снижают научной значимости работы. К достоинствам работы следует отнести вклад в развитие физико-химических основ процессов экстракции актинидов и долгоживущих продуктов деления из кислотных и карбонатно-щелочных сред с использованием новых перспективных экстрагентов на каликсареновой основе и подход к фракционированию ВАО, который может квалифицироваться как научное открытие. Предложенные в диссертации методы выделения и концентрирования радионуклидов могут быть полезны для развития технологий обращения с отработавшим ядерным топливом и высокоактивными отходами.

Диссертационная работа Караван М.Д. является законченным исследованием, выполненным на высоком научном уровне, обладает всеми признаками новизны и имеет большое практическое значения для радиохимии и технологии обращения с отработавшим ядерным топливом и высокоактивными отходами. Работа в полной мере соответствует п.9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, а ее автор заслуживает присуждения ей ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.13 – радиохимия.

Выбор оппонентов и ведущей организации обоснован тем, что официальные оппоненты являются известными авторитетными учёными, имеющими крупные достижения и значительное количество публикаций в сфере радиохимии актинидов, химии процессов извлечения и концентрирования металлов полимерными сорбентами, импрегнированными экстрагентами, а также радиохимической переработки отработавшего ядерного топлива и обращения с высокоактивными отходами. Ведущая организация широко известна своими достижениями в сфере сорбционных методов выделения актинидов и лантанидов из различных сред, в частности – из жидких радиоактивных отходов, и её ведущие специалисты способны определить научную и практическую ценность диссертации.

Работа посвящена решению научной задачи, важной для создания фундаментальных представлений в области обращения с отработавшим ядерным топливом, фракционирования образующихся при этом радиоактивных отходов и обращения с минорными актинидами, что особенно актуально для современной радиохимии и радиохимической промышленности с учётом неуклонного роста доли атомной промышленности в энергетике страны.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- Разработаны физико-химические основы процесса экстракции актинидов и долгоживущих продуктов деления из кислотных и карбонатно-щелочных сред с использованием каликсаренов,

- Оценены, термодинамические параметры процессов комплексообразования f -элементов в метаноле и ацетонитриле, включая стехиометрию образующихся комплексов,

- Доказано, что каликс[4]арены и тиакаликсарены с фосфиноксидными заместителями в верхнем ободе являются наиболее эффективными для экстракции радионуклидов из азотнокислых сред, причём эффект наличия каликсареновой платформы наиболее выражен при экстракции трёхвалентных РЗЭ и актинидов и отсутствует при экстракции технеция. 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.

- Доказана перспективность использования гидроксикаликс[8]арена с соотношением *трет*-бутильных и изо-нонильных групп в верхнем ободе 6:2 и гидроксикаликс[6]арена с изо-нонильными заместителями в верхнем ободе для одновременного извлечения ^{241}Am и ^{137}Cs из карбонатно-щелочных сред с $\text{pH} > 13$. 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 $\text{Am}/\text{Cm} = 3 \div 8$.

- Выявлена мицеллярная природа водорастворимых каликс[4]арен-диалкил-фосфиноксидов и зависимость эффективности извлечения радионуклидов от размера мицелл.

- Предложен метод выделения и концентрирования радионуклидов водорастворимыми каликс[4]арен-диалкил-фосфиноксидами в аналитических целях.

- Обнаружена принципиальная возможность применения каликсаренов для обращения с ВАО на примере фракционирования азотнокислых ВАО фосфорилированным каликс[4]ареном **С67**, и на примере выделения радионуклидов из щелочных ВАО гидроксикаликс[6]ареном **ИН6**. Установлено, что в статических

условиях гидроксикаликс[6]арен **ИН6** за 8 ступеней экстракции позволяет достичь коэффициента очистки ВАО ПО «Маяк» от ^{137}Cs $\sim 15\,000$, от α -излучателей ~ 100 . В динамических условиях этот же экстрагент на 10 ступенях экстракции и 6 ступенях реэкстракции обеспечивает коэффициент очистки от ^{137}Cs > 500 (при 10-кратном концентрировании в реэкстракте) без дополнительной промывки экстрагента перед реэкстракцией.

Научная новизна обусловлена тем, что автором впервые на примере широкого ряда новых соединений с каликсареновой платформой проведён систематический поиск веществ, которые могли бы обеспечить выделение радионуклидов из азотнокислых и карбонатно-щелочных сред. 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. Обнаружена способность фосфорилированных каликс[4]аренов и гидроксикаликс[6,8]аренов образовывать мицеллы. Установлена корреляция между размерами образующихся мицелл и эффективностью экстракции радионуклидов.

Теоретическая значимость исследования состоит в том, что 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. Установлены взаимосвязи между структурой каликсаренов и их экстракционными свойствами по отношению к редкоземельным элементам, актинидам, цезию и технецию. Все это представляет значительный теоретический вклад в понимание физико-химических основ процессов выделения радионуклидов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что автором выбраны классы функционализированных каликсаренов для экстракционного и осадительного выделения РЗЭ, актинидов и некоторых осколочных элементов из азотнокислых сред (фосфорилированные каликсарены), для разделения РЗЭ и актинидов в карбонатно-щелочных средах (тиакаликс[4]арены и каликсарен-сульфоны) и для совместного извлечения актинидов и цезия из карбонатно-щелочных сред (функционализированные гидроксикаликс[n]арены). На основе полученных данных автором разработан ряд способов выделения радионуклидов:

- мицеллярное выделение радионуклидов из азотнокислых сред с помощью водорастворимых каликсаренфосфиноксидов, практическая значимость которого состоит в применении для целей аналитического концентрирования радионуклидов при их определении,

- экстракционное выделение актинидов и цезия из карбонатно-щелочных сред с помощью функционализированных гидроксикаликс[6,8]аренов. Способ направлен на решение задачи фракционирования ВАО, апробирован на реальных высокоактивных отходах ФГУП «ПО «Маяк» и согласуется с ключевыми направлениями исследований в рамках принятой в России концепции закрытого ядерного топливного цикла.

Оценка достоверности результатов исследования Достоверность полученных результатов диссертационной работы обеспечена использованием современных инструментальных методов анализа (альфа-, бета- и гамма-спектрометрия, спектрофотометрия УФ и видимой области, изотермическая микрокалориметрия титрования, динамическое рассеяние света, атомная силовая микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, масс-спектрометрия), а также использованием методов статистической обработки полученных результатов.

Личный вклад соискателя состоит в постановке задач, обсуждении, обобщении и оформлении полученных результатов исследований и их интерпретации, непосредственном выполнении большей части экспериментальной работы.

В ходе защиты диссертации критических замечаний высказано не было. Вопросы в основном касались того, насколько сложен синтез изучаемых соединений и насколько это дорого для внедрения в промышленные технологии; необходимости подтверждения мицеллярных свойств каликсаренов; инструментальных методов установления стехиометрии комплексов в гомогенной среде; методов получения масс-спектров при анализе продуктов радиолиза каликсарена ТБ8. Кроме того, были заданы вопросы о том, в чём состоит кооперативный эффект каликсаренов, каким способом фиксировали свойства каликсаренов как поверхностно-активных веществ, о возможности серийного производства соединений, предлагаемых для промышленных технологий и сравнении с другими экстракционными технологиями, о возможности использования и методах компьютерного моделирования и их предсказательной силы для экстракционных свойств каликсаренов, о возможности применения каликсаренов не только для фракционирования щелочных отходов, но и для переработки отходов PUREX-процесса, о возможных причинах высокой экстракционной способности каликсарен-дифосфоната С84 по отношению к америцию и европию, о потенциальной устойчивости экстракционных систем на основе каликсаренов в случае высокой альфа-активности перерабатываемых ВАО, об объёме проделанной автором работы с учётом длительного времени изучения таких экстракционных систем, о примерах других работ подобного рода, где исследовались бы каликсарены применительно к нуждам радиохимии, и о ярких примерах преимущества каликсаренов в решении таких проблем. Соискатель Караван М.Д. ответила на все задаваемые в ходе заседания вопросы и высказанные замечания. Приведенная ею аргументация была положительно оценена присутствующими на заседании

оппонентами и членами диссертационного совета. Представленные замечания не снижают научной значимости работы и могут рассматриваться как рекомендации для развития исследований.

Диссертационная работа Караван М.Д. «Функционализированные каликсарены: структура, экстракционные свойства и применение для фракционирования высокоактивных отходов» на соискание учёной степени доктора химических наук представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям п. 9-14 Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 N 842 (ред. от 25.01.2024) «О порядке присуждения ученых степеней». Содержание диссертационной работы соответствует специальности 1.4.13 – радиохимия.

На заседании 28.03.2024 года диссертационный совет принял решение: за создание научных основ экстракционного выделения актинидов и ряда долгоживущих продуктов деления из азотнокислых и карбонатно-щелочных сред с помощью нового класса соединений с каликсареновой платформой и обоснование их перспективности для применения в целях фракционирования высокоактивных отходов и аналитического концентрирования радионуклидов, присудить Караван Марии Дмитриевне учёную степень доктора химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, включая 4 докторов наук по специальности 1.4.13 – радиохимия (отрасль наук – химические науки), участвовавших в заседании, из 25 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 17, против – 1, недействительных бюллетеней – 0.

Председатель диссовета,
академик РАН,
доктор химических наук



Мясоедов Борис Федорович

Учёный секретарь диссовета,
кандидат химических наук



Захарченко Елена Александровна

28.03.2024





ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. В.И. ВЕРНАДСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ГЕОХИ РАН)

Протокол № 2

заседания диссертационного совета 24.1.195.01

от 28.03.2024

Состав диссертационного совета утвержден в количестве **25** человек. Присутствовали на заседании **18** человек.

Председатель: : академик РАН, д. хим.наук, профессор Мясоедов Борис Федорович (председатель совета)

Присутствовали: академик РАН, д. хим.наук, профессор Мясоедов Борис Федорович, член-корр. РАН, д. хим.наук Гречников Александр Анатольевич, д. хим.наук, профессор Колотов Владимир Пантелеймонович, член-корр. РАН, д. хим.наук Хамизов Руслан Хажсетович, д. физ.-мат.наук, профессор Баранов Виктор Иванович, д. хим.наук Винокуров Сергей Евгеньевич, д. геол.-мин.наук Горностаева Татьяна Аалександровна, д. физ.-мат.наук, профессор Дементьев Василий Александрович, д. техн.наук, профессор Зуев Борис Константинович, д. хим.наук Кубракова Ирина Витальевна, д. хим.наук Марютина Татьяна Анатольевна, д. хим.наук Новиков Александр Павлович, д. хим.наук Ревельский Александр Анатольевич, д. техн.наук Севастьянов Вячеслав Сергеевич, д. хим.наук Федотов Петр Сергеевич, д. хим.наук, профессор Шеховцова Татьяна Николаевна, д. хим.наук Шкинев Валерий Михайлович, к. хим.наук Захарченко Елена Александровна (всего 18 человек).

В том числе по специальности 1.4.13 – радиохимия (отрасль науки – химические) – 4 человека: Мясоедов Борис Федорович; Колотов Владимир Пантелеймонович; Винокуров Сергей Евгеньевич; Новиков Александр Павлович.

Слушали: Защиту диссертационной работы **Караван Марии Дмитриевны «Функционализированные каликсарены: структура, экстракционные свойства и применение для фракционирования высокоактивных отходов»** на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.13 – радиохимия. Диссертационная работа выполнена в отделе химии актиноидов Акционерного общества «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина» ГК «Росатом».

Научный консультант работы – доктор химических наук **Смирнов Игорь Валентинович**, Акционерное общество «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина» ГК «Росатом», отдел учёного секретаря, учёный секретарь.

Официальные оппоненты по диссертации:

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), кафедра технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, заведующий кафедрой;

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

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», г. Москва

Основное содержание диссертации опубликовано в 17 статьях и 2 патентах, из которых в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в Международных реферативных базах данных и рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов диссертации, опубликовано 15 статей (категории K1 и K2). Требования к публикациям основных научных результатов, предусмотренные п.11 – 13 Положения, а также требования п. 10 и 14 выполнены полностью.

Отзывы оппонентов и ведущей организации – положительные. На диссертацию поступило 7 отзывов – все отзывы положительные.

Диссертационная работа Караван М.Д. посвящена решению научной задачи, важной для создания фундаментальных представлений в области обращения с отработавшим ядерным топливом, фракционирования образующихся при этом радиоактивных отходов и обращения с минорными актинидами, что особенно актуально для современной радиохимии и радиохимической промышленности с учётом неуклонного роста доли атомной промышленности в энергетике страны.

На примере широкого ряда новых соединений с каликсареновой платформой проведён систематический поиск веществ, которые могли бы обеспечить выделение радионуклидов из азотнокислых и карбонатно-щелочных сред. 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. Обнаружена способность фосфорилированных каликс[4]аренов и гидроксикаликс[6,8]аренов образовывать мицеллы. Установлена

корреляция между размерами образующихся мицелл и эффективностью экстракции радионуклидов.

Теоретическая значимость исследования состоит в том, что 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. Установлены взаимосвязи между структурой каликсаренов и их экстракционными свойствами по отношению к редкоземельным элементам, актинидам, цезию и технецию. Все это представляет значительный теоретический вклад в понимание физико-химических основ процессов выделения радионуклидов. Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, На основе полученных данных автором разработан ряд способов выделения радионуклидов:

- мицеллярное выделение радионуклидов из азотнокислых сред с помощью водорастворимых каликсаренфосфиноксидов, практическая значимость которого состоит в применении для целей аналитического концентрирования радионуклидов при их определении,
- экстракционное выделение актинидов и цезия из карбонатно-щелочных сред. Способ направлен на решение задачи фракционирования ВАО, апробирован на реальных высокоактивных отходах ФГУП «ПО «Маяк» и согласуется с ключевыми направлениями исследований в рамках принятой в России концепции закрытого ядерного топливного цикла.

В ходе защиты диссертации критических замечаний высказано не было. Вопросы в основном касались того, насколько сложен синтез изучаемых соединений и насколько это дорого для внедрения в промышленные технологии; необходимости подтверждения мицеллярных свойств каликсаренов; инструментальных методов установления стехиометрии комплексов в гомогенной среде; методов получения масс-спектров при анализе продуктов радиолиза каликсарена ТБ8. Кроме того, были заданы вопросы о том, в чём состоит кооперативный эффект каликсаренов, каким способом фиксировали свойства каликсаренов как поверхностно-активных веществ, о возможности серийного производства соединений, предлагаемых для промышленных технологий и сравнении с другими экстракционными технологиями, о возможности использования и методах компьютерного моделирования и их предсказательной силы для экстракционных свойств каликсаренов, о возможности применения каликсаренов не только для фракционирования щелочных отходов, но и для переработки отходов PUREX-процесса, о возможных причинах высокой экстракционной способности каликсарен-дифосфоната С84 по отношению к америцию и европию, о потенциальной устойчивости экстракционных систем на основе каликсаренов в случае высокой альфа-активности перерабатываемых ВАО, об объёме проделанной автором работы с учётом длительного времени изучения таких

экстракционных систем, о примерах других работ подобного рода, где исследовались бы каликсарены применительно к нуждам радиохимии, и о ярких примерах преимущества каликсаренов в решении таких проблем. Соискатель Караван М.Д. ответила на все задаваемые в ходе заседания вопросы и высказанные замечания. Приведенная ею аргументация была положительно оценена присутствующими на заседании оппонентами и членами диссертационного совета. Представленные замечания не снижают научной значимости работы и могут рассматриваться как рекомендации для развития исследований.

Постановили:

Диссертационная работа Караван М.Д. «Функционализированные каликсарены: структура, экстракционные свойства и применение для фракционирования высокоактивных отходов» на соискание учёной степени доктора химических наук представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям п. 9-14 Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 N 842 (ред. от 25.01.2024) «О порядке присуждения ученых степеней». Содержание диссертационной работы соответствует специальности 1.4.13 – радиохимия.

На заседании 28.03.2024 года диссертационный совет принял решение: за создание научных основ экстракционного выделения актинидов и ряда долгоживущих продуктов деления из азотнокислых и карбонатно-щелочных сред с помощью нового класса соединений с каликсареновой платформой и обоснование их перспективности для применения в целях фракционирования высокоактивных отходов и аналитического концентрирования радионуклидов, присудить Караван Марии Дмитриевне учёную степень доктора химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, включая 4 докторов наук по специальности 1.4.13 – радиохимия (отрасль наук – химические науки), участвовавших в заседании, из 25 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 17, против – 1, недействительных бюллетеней – 0.

Председатель диссовета,
академик РАН,
доктор химических наук



Мясоедов Борис Федорович

Учёный секретарь диссовета,
кандидат химических наук



Захарченко Елена Александровна

28.03.2024

