

УДК 541.61

## СРАВНЕНИЕ ЭКСТРАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ 18-ЧЛЕННЫХ КРАУН-ЭФИРОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ЦЕЗИЮ

Д.В. Иванец<sup>1</sup>, А.М. Сафиулина<sup>2</sup>, Е.М. Кудрявцев<sup>1</sup>, В.Е. Баулин<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Открытое Акционерное Общество «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии»; <sup>2</sup>Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН; <sup>3</sup>Учреждение Российской академии наук Институт физиологически активных веществ)

В работе проведено сравнительное изучение экстракционной способности ряда коммерчески доступных 18-членных макроциклов по отношению к катиону цезия из различных сред. Показано, что в ряду 18-членных краун-эфиров дитретбутилдибензо-18-краун-6 обладает сравнимой с известным аналогом дитретбутилдициклогексано-18-краун-6 экстракционной способностью, обладая существенно большей синтетической доступностью.

**Ключевые слова:** краун-эфиры, экстракционная способность краун-эфиров, экстракция цезия.

Осуществить выделение цезия (Cs) сложнее, чем других долгоживущих радионуклидов (Sr, Tc, PЗЭ, U, Np, Pu, Am, Cm), что вызывает повышенный интерес к совершенствованию экстракционных процессов извлечения и концентрирования этого элемента [1].

Известно, что для извлечения и концентрирования щелочных металлов довольно успешно применяются краун-эфиры разного строения. В производстве радиоцезия чаще используют дибензо-21-краун-7 или дибензо-24-краун-8 в галогенсодержащих разбавителях [2]. В радиоаналитических целях для концентрирования Cs в разных средах (грунтовые воды, продукты растительного и животного происхождения) используются коммерчески доступные краун-эфиры: дибензо-18-краун-6 (I) и дитретбутилдициклогексано-18-краун-6 (IV) [3–7].

Реагенты I и IV обладают некоторыми недостатками: реагент I имеет малую растворимость (максимальная растворимость в хлороформе 0,15 моль/л), а синтез реагента IV представляет собой сложный и дорогостоящий процесс. В настоящей работе исследована экстракционная способность *трет*-бутильных краун-эфиров II и III по отношению к цезию, и проведено сравнение с реагентами I и IV в разных разбавителях из кислотных сред (рисунок).

### Экспериментальная часть

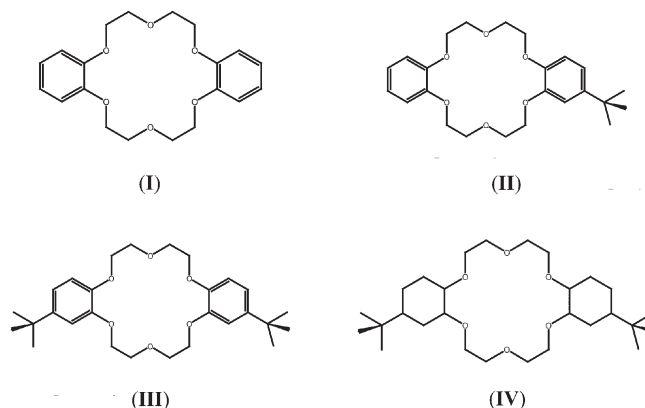
**Материалы и реагенты.** Для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду, хлороформ («х.ч.»); 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептан-1-ол (теломерный спирт *n* 3) («ч.»); соли нитрат цезия (CsNO<sub>3</sub>) и карбонат натрия (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O)

(«х.ч.»); кислоты HNO<sub>3</sub> и HCl («ос.ч.»). Растворы готовили объемно-весовым методом. Концентрацию растворов натрия и карбоната натрия (0,49 моль/л) уточняли потенциометрическим титрованием 0,1 М HCl (фиксанал)\*.

Концентрацию растворов (1·10<sup>-4</sup> моль/л) нитрата цезия уточняли гравиметрически по методике [8] с тетрафенилборатом натрия. Для радиометрического анализа фаз в раствор нитрата цезия внесли <sup>137</sup>Cs с общим счетом 1200 имп/с.

**Лиганды:** дибензо-18-краун-6 (I), монотретбутилдибензо-18-краун-6 (II), дитретбутилдибензо-18-краун-6 (III) и дитретбутилдициклогексано-18-краун-6 (IV) (99% *across organics*) применяли без дополнительной очистки.

**Исследование экстракции.** Экстракцию проводили в пробирках с притертыми пробками (соотношение фаз О:В = 1:1, контакт фаз 60 мин) на



Краун-эфиры I–IV

перемешивающем устройстве «Multi RS-60 BIOSAN» при 80 об./мин. Для расслаивания фаз применяли центрифугирование. После разделения фаз концентрацию цезия в водной и органической фазах определяли на сцинтилляционном гамма-спектрометре «Мультиград-гамма» с помощью программного обеспечения «Прогресс» (НТЦ «Амплитуда»). Для каждого значения концентрации проводили по пять независимых опытов. Все эксперименты осуществляли при температуре  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ .

### Результаты и их обсуждение

При экстракции цезия растворами краун-эфиров (I–IV) в хлороформе из азотнокислых сред с концентрацией 0,01 моль/л коэффициенты распределения оказались существенно (приблизительно в 4 раза) выше, чем при использовании  $\text{HNO}_3$  с концентрацией 2,21 моль/л (табл. 1). По-видимому, это обусловлено координацией нитро-групп с атомами кислорода полиэфирной цепи краун-эфиров [6], вследствие чего экстракционная способность краун-эфиров по отношению к цезию падает. Положительный эффект наблюдается также и при применении в качестве разбавителя теломерного спирта *n*3. Следует особо отметить, что для всех лигандов в сопоставимых условиях экстракционная способность краун-эфиров по отношению к цезию при использовании теломерного спирта *n*3 существенно выше, чем в случае хлороформа.

Экстракционная способность краун-эфиров по отношению к цезию в карбонатных средах значительно ниже, по сравнению с экстракцией из азотнокислых сред. При экстракции цезия растворами краун-эфиров I и II коэффициенты распределения составили 0,01. При этом необходимо отметить, что растворы в хлороформе краун-эфиров III и IV, со-

держащих дитретбутильные заместители, образуют третью фазу, тогда как в теломерном спирте подобное не наблюдалось.

Снижение экстракционной способности краун-эфиров при извлечении Cs из карбонатных сред можно объяснить тем, что протекает конкурирующая реакция комплексообразования цезия с карбонат-анионом с последующим гидролизом карбоната цезия и образованием гидрокарбоната цезия.

Известно, что для повышения эффективности экстракционной способности краун-эфиров по отношению к цезию и устранения отрицательного влияния нитро-групп на координирующие полиэфирные атомы кислорода лигандирующего ансамбля водную фазу модифицируют, вводя соляную или уксусную кислоты [9]. При исследовании экстракции цезия из эквимольной смеси азотной и соляной кислот видно, что коэффициенты распределения цезия значительно увеличиваются по сравнению с экстракцией из 2,21 моль/л  $\text{HNO}_3$  (табл. 2). Как и в случае с азотной кислотой, коэффициенты распределения Cs при использовании в качестве разбавителя спирта-теломера оказались существенно выше, чем при применении хлороформа.

Результаты проведенных исследований по экстракции как из азотнокислых, так и из соляно-азотнокислых растворов показывают, что дитретбутилдибензо-18-краун-6 (III) является лучшим экстрагентом в ряду краун-эфиров I–IV. При этом дитретбутилдициклогексано-18-краун-6 (IV) обладает сравнимой экстракционной способностью. По-видимому, это связано с лучшим гидрофобно-липофильным балансом соединений обладающих алкильными заместителями в обоих арильных или циклогексильных ядрах, а краун-эфиры I и II ока-

Таблица 1

Экстракция цезия из азотнокислых растворов

Краун-эфир	Коэффициенты распределения ( $D_{\text{Cs}}$ ), моль/л			
	$C(\text{CHCl}_3) = 0,01$ моль/л	$C(\text{CHCl}_3) = 2,21$ моль/л	$C(\text{тс})^* = 0,01$ моль/л	$C(\text{тс})^* = 2,21$ моль/л
I	0,29	0,07	0,84	0,34
II	0,32	0,08	0,96	0,41
III	0,43	0,09	1,32	0,48
IV	0,39	0,09	1,25	0,48

\*Теломерный спирт *n* 3.

\*рН-метр «pH/ion Analyser Radelkis-125», модель ОР-300 с точностью  $\pm 0,01$  ед. рН. Электродную пару калибровали по стандартным буферным растворам с рН 1,68; 4,01 и 9,22 (значения при  $20^\circ\text{C}$ ).

зались менее эффективными. Установлено, что дитретбутилдибензо-18-краун-6 (**III**) не только не уступает, но даже несколько превосходит по своей экстракционной способности дитретбутилдициклогексано-18-краун-6 (**IV**). При этом краун-эфир **III** является потенциально более доступным в производстве, чем его дициклогексильный аналог. Показано, что экстракционная способность по отношению к цезию в присутствии спирта-теломера *n*3 выше для всех лигандов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. (Государственный контракт № 14.740.11.1102 от 24 мая 2011 г.)

Таблица 2

## Экстракция цезия из смеси азотной и соляной кислот

Краун-эфир	$D_{Cs}$ при $C(HNO_3+HCl) = 2$ моль/л	
	хлороформ	теломерный спирт <i>n</i> 3
<b>I</b>	0,49	1,34
<b>II</b>	0,51	1,56
<b>III</b>	0,87	1,92
<b>IV</b>	0,67	1,87

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Herbst R.S., Law J.D., Todd T.A., Romanovskiy V.N., Babain V.A., Esimantovskiy V.M., Smirnov I.V., Zaitsev B.N.* // *Solv. Extrac. Ion Exch.* 2002. Vol. 20. № 4. P. 429
2. *Yakshin V.V., Vilkoval O.M., Tsivadze A.Yu., Tananaev I.G., Smirnov I.V., Myasoedov B.F.* // *Doklady Phys. Chem.* 2008. Vol. 422. № 2. С. 271
3. *Цивадзе А.Ю., Жилов В.И., Демин С.В.* // Координационная химия. 1996. Т. 22. № 4. С. 243
4. *Якшин В.В., Ласкорин Б.Н.* // Российский Химический журнал 1985. Т.30. № 5. С.579
5. *Якшин В.В., Вилкова О.М., Котляр С.А.* // Доклады РАН. 2000. Т. 374. № 2. С. 214
6. *Якшин В.В.* Стереохимические особенности процессов экстракции краун – эфирами. В сб.: Химия и технология экстракции. М., 2001. Т. 1. С. 39
7. *Золотов Ю.А.* Основы аналитической химии. Методы химического анализа. М., 2002. 454 с.
8. *Плющев В.Е., Степин Б.Д.* Аналитическая химия рубидия и цезия. М., 1975.
9. *Demin S.V., Zhilov V.I., Tsivadze A.Yu., Yakshin V.V., Vilkoval O.N., Tsarenko N.A.* // *J. of In. Chem.* 2006. Vol.51. № 10. P. 1678.

Поступила в редакцию 22.09.11.

## COMPARISON OF EXTRACTION ABILITY OF 18-TERM CROWN-ETHERS IN RELATION TO CESIUM

D.V. Ivanets, A.M. Safulina, E.M. Kudryavtsev, V.E. Baulin

**In present work comparative investigation of extraction ability of some commercial available 18-term crown-ethers in relation to Cs-cation was carried out. In the series of 18-terms crown-ethers ditretbutyldibenzo 18-crown-6 has nearly the same extraction ability as its well known analogue – ditretbutyldicyclohexano-18-crown-6, at that ditretbutyldibenzo 18-crown-6 synthesis is more simple.**

**Key words:** *crown-ethers, extraction ability of crown-ethers, extraction of cesium.*

**Сведения об авторах:** Иванец Дмитрий Васильевич – соискатель ОАО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» (d.ivanets@mail.ru), Сафулина Алфия Минеровна – ст. науч. сотр. Учреждения Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, канд. хим. наук (alfiya\_safulina@mail.ru); Кудрявцев Евгений Михайлович – профессор, руководитель проектного офиса № 3 ОАО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии», докт. физ.-матем. наук (kudr51@mail.ru); Баулин Владимир Евгеньевич – глав. науч. сотр. Учреждения Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, канд. хим. наук, зав. группой химии комплексообразователей Учреждения Российской академии наук Институт физиологически активных веществ.