

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основная технология получения бензокраун-эфиров и дибензокраун-эфиров, примененная в данной работе, заключается во взаимодействии пирокатехина с дихлоридами соответствующих этиленгликолей в спирте (изопропиловый спирт, бутанол) в присутствии темплатных агентов (гидроксид натрия, гидроксид калия) при температуре 50-100°C. Условия проведения синтеза зависят от типа целевого продукта. Более подробно различные условия синтеза описаны нами ранее [9-12]. Процесс получения различных бензо- и дибензокраун-эфиров представлен на схеме 1.

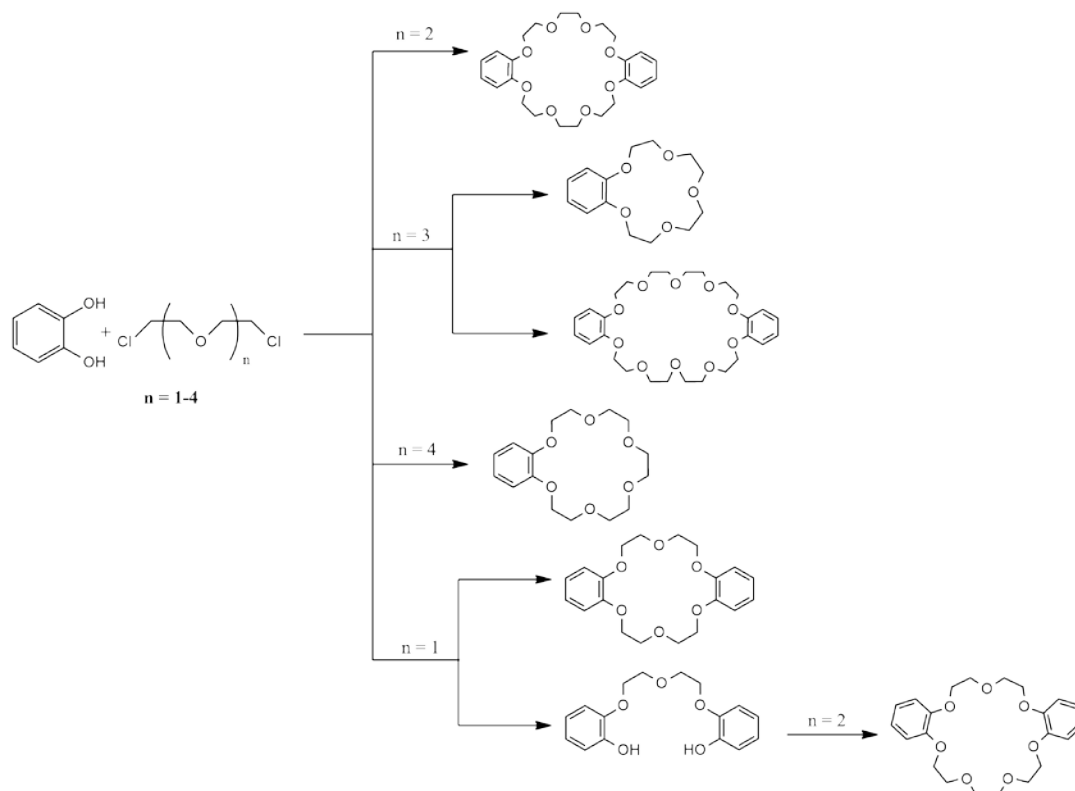


Схема 1. Получение различных бензо- и дибензокраун-эфиров.

Кроме того, нами была разработана технология синтеза соединения 1,10-диаза-18-краун-6 [13]. Азакраун получают из бензиламина путем его конденсации с дихлоридом триэтиленгликоля в ацетонитриле в присутствии карбоната натрия. Бисбензилированный продукт затем гидрируют на 5%-ном Pd/C-катализаторе в спирте (схема 2).

4',4''(5'')-дитретбутилдибензо-18-краун-6 получали взаимодействием дибензо-18-краун-6 с трет-бутиловым спиртом в полифосфорной кислоте при 70°C с последующими разложением водой и экстракцией бензолом. Затем полученный продукт перекристаллизовывали из н-гексана.

18-краун-6 получали конденсацией тетраэтиленгликоля с дихлордиэтиловым эфиром в спирте в присутствии гидроксида калия. Технический продукт очищали с помощью вакуумной перегонки.

Реализация данных процессов возможна на созданной в НИЦ «Курчатовский институт» - ИРЕА многофункциональной установке для

масштабного синтеза краун-эфиров и полупродуктов для их синтеза, позволяющей получать до 60 кг краун-эфиров в месяц.

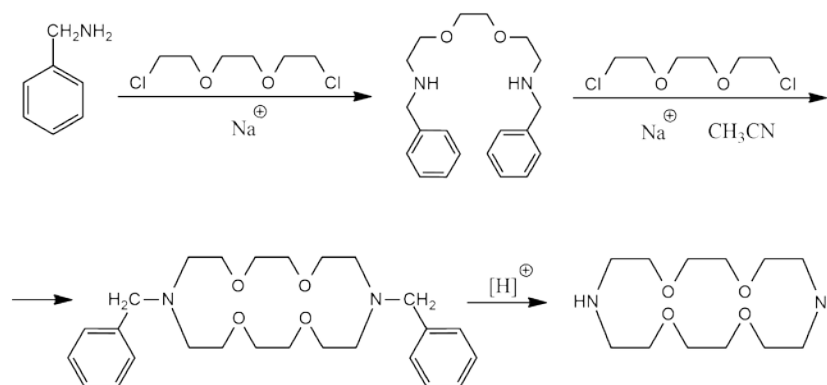


Схема 2. Получение 1,10-диаза-18-краун-6.

Для экстракции стронция использовали 0,1 М раствор дициклогексил-18-краун-6, полученного гидрированием дибензо-18-краун-6, в хлороформе. Для исследования использовали образцовый радиоактивный азотнокислый раствор стронция-90. Экстракцию проводили при соотношении органической и водной фаз = 1 : 3 и времени контакта 1 мин. Реэкстракцию проводили трехкратно горячей дистиллированной водой при соотношении органической и водной фаз = 1 : 2, время контакта 1 мин.

Для экстракции цезия использовали 0,1 М раствор дибензо-21-краун-7 в хлороформе или спирте-теломере n2. Для исследования использовали образцовый радиоактивный азотнокислый раствор цезия-137. Экстракцию проводили при соотношении органической и водной фаз = 1 : 3 и времени контакта 1 мин. Реэкстракцию проводили трехкратно горячей дистиллированной водой при соотношении органической и водной фаз = 1 : 4, время контакта 1 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения экстракционной способности краун-эфиров учитывали оставшееся в водной фазе количество радионуклидов. Во время проведения испытаний реэкстракции определяли количество стронция и цезия в реэкстракте. Активность элементов измеряли в беккерелях.

В таблице 1 приведены результаты исследований экстракции стронция-90 0,1 М раствором дициклогексил-18-краун-6 в хлороформе. Было проведено три серии опытов для проверки экстракционных свойств экстрагента.

Таблица 1. Экстракция радиоактивного стронция раствором дициклогексил-18-краун-6

№ серии испытаний	Активность Sr-90, Бк	Экстракция		Реэкстракция	
		Найдено Sr-90 в водной фазе, Бк	%	Найдено Sr-90 в водной фазе, Бк	%
1	10,1	0,5	95,0	8,0	82,0
2	10,1	0,4	96,0	8,5	85,0
3	10,1	0,4	96,0	8,7	86,0

Из полученных данных видно, что однократная экстракция стронция-90 0,1 М раствором дициклогексил-18-краун-6 в хлороформе позволяет извлекать 96% стронция из азотнокислых растворов. В ходе реэкстракции до 86% стронция переходит в водную среду. Также результаты показывают, что многократное использование экстрагента не ухудшает его экстракционных свойств.

В таблице 2 приведены результаты исследований экстракции цезия-137 0,1 М раствором дибензо-21-краун-7 в хлороформе и теломерном спирте n2. Было установлено, что экстракционная способность краун-эфиров по отношению к цезию при использовании спирта-теломера выше, чем в случае хлороформа [5].

Таблица 2. Экстракция цезия раствором дибензо-21-краун-7

Растворитель	Активность Cs-137, Бк	Экстракция		Реэкстракция	
		Найдено Cs-137 в водной фазе, Бк	%	Найдено Cs-137 в водной фазе, Бк	%
Хлороформ	10,3	9,0	17,0	1,0	10,0
Спирт-теломер n2	10,3	1,9	84,4	3,5	34,1

Как показывают результаты, однократная экстракция цезия-137 0,1 М раствором дибензо-21-краун-7 в спирте-теломере n2 позволяет извлекать до 84% цезия из азотнокислых растворов. В результате реэкстракции только 34% цезия переходит в водную фракцию, поэтому для достижения количественной реэкстракции следует проводить дополнительные испытания.

0,1 М раствор дибензо-21-краун-7 в хлороформе не позволяет количественно извлекать цезий-137 из растворов. Как известно, для повышения эффективности экстракции радиоактивного цезия краун-эфирами водную среду модифицируют, добавляя соляную или уксусную кислоты.

Применение ранее исследованных экстракционных смесей и разбавителей показало приемлемые для промышленного использования коэффициенты распределения стронция и цезия, однако потери краун-эфиров за счет их вымывания при реэкстракции радионуклидов водными растворами были значительными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, были разработаны эффективные технологии получения различных краун-эфиров и их производных, которые могут быть реализованы на универсальной многофункциональной установке в условиях опытно-промышленного производства. Кроме того, была подтверждена возможность применения краун-эфиров в качестве селективных экстрагентов радионуклидов цезия и стронция. Для достижения наилучших результатов планируются дальнейшие исследования условий экстракции.

Список литературы:

1. *Нестеров С.В.* // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 9. С. 840.
2. *Исупов В.П., Митрофанова Р.П., Чупахина Л.Э., Ляхов Н.З., Александров А.Б., Белозеров И.М.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Т. 9. № 2. С. 183.
3. *Сапрыкин Ю.В., Сафиулина А.М., Магомедбеков Э.П., Тананаев И.Г.* // Успехи в химии и химической технологии. 2011. Т. 25. № 7. С. 33.
4. *Кощева А.М., Царенко Н.А., Ананьев А.В.* // Сборник тезисов VIII Всероссийской конференции по радиохимии «Радиохимия - 2015». Железногорск, 2015. С. 114. <http://www.spsl.nsc.ru/FullText/konfe/Радиохимия2015.pdf> (дата обращения 27.03.2019).
5. *Иванец Д.В., Сафиулина А.М., Кудрявцев Е.М., Баулин В.Е.* // Вестник МГУ. Сер. 2. Химия. 2012. Т. 53. № 4. С. 269.
6. *Золотов Ю.А., Формановский А.А., Плетнев И.В.* Макроциклические соединения в аналитической химии. М.: Наука, 1993. 320 с.
7. *Якишин В.В., Вилкова О.М., Плужник-Гладырь С.М., Котляр С.А.* // Макрогетероциклы. 2010. Т. 3. № 2-3. С. 114. DOI: 10.6060/mhc2010.2-3.114.
8. *Kikot' L.S., Lyapunov A.Yu., Kulygina C.Yu., Bogaschenko T.Yu., Zubatyuk R.I., Shishkin O.V., Kirichenko T.I.* // Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry. 2014. V. 79. No. 3-4. P. 343. DOI: 10.1007/s10847-013-0357-3.
9. *Глушко В.Н., Цирульникова Н.В., Блохина Л.И., Певцова Л.А., Садовская Н.Ю., Фетисова Т.С., Подмарева О.Н.* // Научное издание. 2013. Т. 14. № 3. С. 5.
10. *Глушко В.Н., Цирульникова Н.В., Блохина Л.И., Подмарева О.Н., Певцова Л.А., Фетисова Т.С.* // Химическая технология. 2013. Т. 14. № 7. С. 412.
11. *Glushko V.N., Sadovskaya N.Yu., Kozhuhov V.I., Blokhina L.I., Antropova I.A., Petina E.S., Retiviov V.M., Melnikova E.Yu.* // Orient. J. Chem. 2017. V. 33. No. 4. P. 1689. DOI: 10.13005/ojc/330413.
12. *Глушко В.Н., Садовская Н.Ю., Блохина Л.И., Жила М.Ю., Белусь С.К., Ващенко Е.С., Шмелева И.А.* // ЖОХ. 2018. Т. 88. № 8. С. 1273. DOI: 10.1134/S0044460X18080073.
13. *Глушко В.Н., Блохина Л.И., Садовская Н.Ю.* // Сборник тезисов III Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Успехи синтеза и комплексообразования». Ч. 1: Секция «Органическая химия», М: РУДН, 2014. С. 142.

References:

1. *Nesterov S.V.* // Russ. Chem. Rev. 2000. V. 69. No. 9. P. 769. DOI: 10.1070/RC2000v069n09ABEH000586.
2. *Isupov V.P., Mitrofanova R.P., Chupakhina L.E., Lyakhov N.Z., Alexandrov A.B., Belozеров I.M.* // Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya [Chemistry for sustainable development]. 2001. V. 9. No. 2. P. 183 [in Russian].
3. *Saprykin Yu.V., Safiulina A.M., Magomedbekov E.P., Tananaev I.G.* // Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii. 2011. V. 25. No. 7. P. 33 [in Russian].
4. *Koshcheeva A.M., Tsarenko N.A., Ananyev A.V.* // Proceedings of VIII All-Russian Conference on Radiochemistry "Radiokhimiya – 2015". Zheleznogorsk, 2015. P. 114 [in Russian].
5. *Ivanets D.V., Safiulina A.M., Kudryavtsev E.M., Baulin V.E.* // Moscow University Chemistry Bulletin. 2012. V. 67. No. 4. P. 168. DOI: 10.3103/S0027131412040049.
6. *Zolotov Yu. A., Formanovskiy A.A., Pletnyov I.V.* Macrocyclic compounds in analytical chemistry. M.: Nauka, 1993. 320 p. [in Russian].
7. *Yakshin V.V., Vilkova O.M., Pluzhnik-Gladyr S.M., Kotlyar S.A.* // Macroheterocycles. 2010. V. 3. No. 2-3. P. 114 [in Russian]. DOI: 10.6060/mhc2010.2-3.114.
8. *Kikot' L.S., Lyapunov A.Yu., Kulygina C.Yu., Bogaschenko T.Yu., Zubatyuk R.I., Shishkin O.V., Kirichenko T.I.* // Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry. 2014. V. 79. No. 3-4. P. 343. DOI: 10.1007/s10847-013-0357-3.

9. *Glushko V.N., Tsirulnikova N.V., Blokhina L.I., Pevtsova L.A., Sadovskaya N.U., Fetisova T.S., Podmareva O.N.* // *Naukoyomkie tekhnologii* [High technologies]. 2013. V. 14. No. 3. P. 5 [in Russian].
10. *Glushko V.N., Tsirulnikova N.V., Blokhina L.I., Podmareva O.N., Pevtsova L.A., Fetisova T.S.* // *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical engineering]. 2013. V. 14. No. 7. P. 412 [in Russian].
11. *Glushko V.N., Sadovskaya N.Yu., Kozhuhov V.I., Blokhina L.I., Antropova I.A., Petina E.S., Retiviov V.M., Melnikova E.Yu.* // *Orient. J. Chem.* 2017. V. 33. No. 4. P. 1689.
DOI: 10.13005/ojc/330413.
12. *Glushko V.N., Sadovskaya N.Yu., Blokhina L.I., Zhila M.Yu., Belus' S.K., Vashchenkova E.S., Shmeleva I.A.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. V. 88. No. 8. P. 1595.
DOI: 10.1134/S1070363218080078.
13. *Glushko V.N., Blokhina L.I., Sadovskaya N.Yu.* // *Proceedings of III All-Russian Scientific Conference (with International participation) "Advances in Synthesis and Complexing"*. P. 1: Section "Organic Chemistry", M.: RUDN, 2014. P. 142 [in Russian].