

## СИНТЕЗ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ АНАЛОГОВ ИЗ КЛАССА КРАУН-ЭФИРОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОЙ ЭКСТРАКЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

*В. Н. Глушко\*, Л. И. Блохина, М. Ю. Жила*

Федеральное государственное унитарное предприятие «Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия, \*e-mail: tetrazoli@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.04.2019 г.

**Аннотация** – Разработан ряд технологий получения широкого ассортимента краун-эфиров и их производных. Изучена экстракционная способность этих реагентов на примере соединений дициклогексил-18-краун-6 и дибензо-21-краун-7 по отношению к радионуклидам стронций-90 и цезий-137, соответственно. Получены результаты, подтверждающие высокую эффективность применения краун-эфиров в качестве селективных экстрагентов радиоактивных отходов.

**Ключевые слова:** краун-эфиры, синтез, радионуклиды, экстракция, экстракционная способность, стронций-90, цезий-137.

---

## SYNTHESIS OF MACROHETEROCYCLIC COMPOUNDS AND THEIR ANALOGUES DERIVED FROM CROWN ETHERS AND THEIR APPLICATION FOR SELECTIVE EXTRACTION OF RADIONUCLIDE WASTE

*V. N. Glushko\*, L. I. Blokhina, and M. Yu. Zhila*

The Federal State Unitary Enterprise “Institute of Chemical Reagents and High Purity Chemical Substances of National Research Centre “Kurchatov Institute”, Moscow, Russia, \*e-mail: tetrazoli@yandex.ru

Received April 17, 2019

**Abstract** – A series of technologies for synthesizing a wide variety of crown ethers and their derivatives has been developed. The extraction ability of the synthesized reagents has been studied as exemplified by dicyclohexano-18-crown-6 and dibenzo-21-crown-7, and evaluated towards two radionuclide species, i.e. strontium-90 and cesium-137, respectively. The obtained results confirm a high efficiency of the applying crown ethers as selective extractants of radioactive waste. The developed technologies can be implemented using a universal multi-functional pilot installation producing crown ether based products on a scale up to 60 kg/month.

**Keywords:** crown ethers, synthesis, radionuclides, extraction, extraction ability, strontium-90, cesium-137.

**ВВЕДЕНИЕ**

Краун-эфиры, а также супрамолекулярные системы на их основе, находят широкое применение во многих областях науки и техники и в различных сферах жизнедеятельности человека. В частности, они используются для переработки и захоронения высокоактивных отходов атомных и ядерных производств, экстракции неорганических ионов, а также в качестве катализаторов межфазного переноса в синтетической химии и химии лекарственных средств [1]. Успешное внедрение этих соединений в современные технологические процессы стало возможным благодаря их коммерческой доступности.

Специфической особенностью краун-соединений является их способность избирательно образовывать комплексы с теми катионами, размеры которых соответствуют размерам полости макроциклического кольца. Вследствие этого краун-эфиры применяются для селективного разделения ионов металлов [2]. Наиболее перспективным представляется использование краун-эфиров для разделения и концентрирования щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов, некоторых изотопов. Их применение позволяет отделять стронций от больших количеств других металлов, извлекать из водных растворов щелочные металлы, золото, серебро, кобальт, палладий, уран, цинк, медь, кадмий, лантаноиды, свинец, таллий, висмут и др. Кроме того, краун-эфиры используются в производстве радиоцезия и в радиоаналитических целях для его концентрирования в разных средах [3-5].

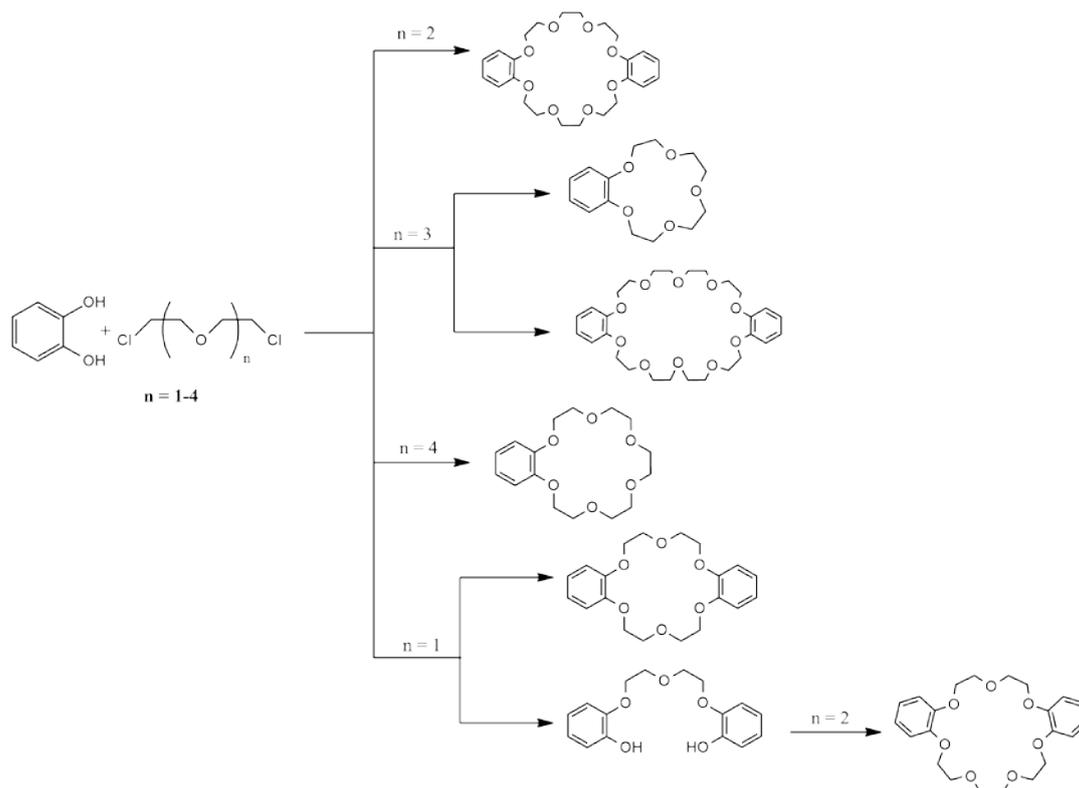
Весьма перспективно использование макрогетероциклических соединений в сельском хозяйстве, где они могут применяться в качестве эффективных добавок к кормам, а также для создания высокоселективных пестицидов, не загрязняющих окружающую среду [6].

Основными источниками загрязнения окружающей среды металлами, присутствие которых носит опасный характер, являются энергетика, металлургия, машино- и приборостроение, химическая промышленность, электротехника, бытовые стоки, сельское хозяйство. В настоящее время актуальным направлением является совершенствование способов радиационного контроля содержания различных радионуклидов в воде, почве, растениях и др. Для повышения эффективности определения и извлечения щелочных металлов из различных по составу смесей успешно применяют краун-эфиры и их производные с различными заместителями [7, 8].

Целью настоящего исследования являлась разработка эффективных технологий синтеза соединений, обладающих высокой комплексообразующей способностью по отношению к тяжелым металлам и радионуклидам, из класса краун-эфиров, позволяющих получать их в необходимых количествах для разработки на их основе экстракционных методик, сорбентов и аналитических реагентов.

## 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.

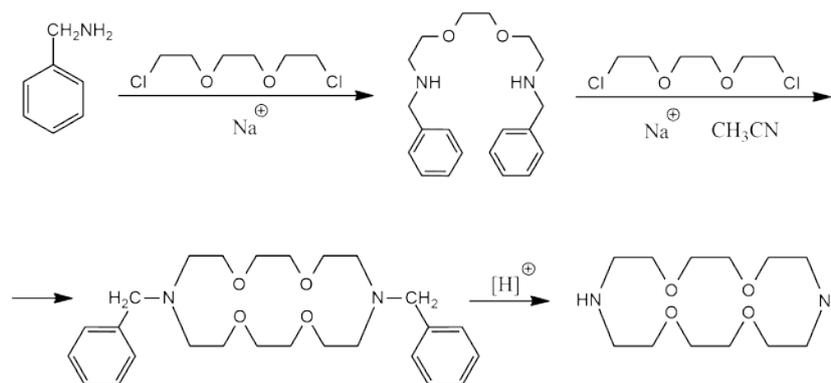
Кроме того, нами была разработана технология синтеза соединения 1,10-диаза-18-краун-6 [13]. Азакраун получают из бензиламина путем его конденсации с дихлоридом триэтиленгликоля в ацетонитриле в присутствии карбоната натрия. Бисбензилированный продукт затем гидрируют на 5%-ном Pd/C-катализаторе в спирте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

4',4''(5'')-дитретбутилдобензо-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.* // Научные технологии. 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].