

# Краун-эфиры в радиохимии. Достижения и перспективы

С.В.Нестеров

Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук  
117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70, факс (095)420–2229

Рассмотрены методы иммобилизации незамещенных и дициклогексанокраун-эфиров. Систематизированы данные в основном за последние 10 лет по радиационной химии этих соединений и влиянию облучения на свойства краунсодержащих экстракционных систем. Приведены примеры использования краун-эфиров для решения различных радиохимических задач. Библиография — 199 ссылок.

## Оглавление

I. Введение	840
II. Методы иммобилизации краун-эфиров	840
III. Радиационно-химические превращения в экстракционных системах на основе краун-эфиров	844
IV. Использование краун-эфиров	847
V. Заключение	852

## I. Введение

Интенсивное развитие ядерной энергетики привело к накоплению огромного количества жидких и твердых радиоактивных отходов, представляющих серьезную опасность для окружающей среды.<sup>1,2</sup> Подход к уменьшению количества радиоактивных отходов заключается в совершенствовании технологии переработки ядерного горючего, а также в уменьшении объема подлежащих захоронению и утилизации уже имеющихся отходов. Основным способом переработки ядерного горючего является жидкостная экстракция, в ходе которой происходит отделение трансурановых элементов от осколков деления с последующей регенерацией урана и плутония. Фосфорогранические соединения, такие как трибутилфосфат, применяемые в настоящее время в экстракционных процессах, имеют ряд серьезных недостатков, в частности, невысокую радиационную устойчивость и недостаточную селективность связывания радионуклидов. В связи с этим актуален поиск более эффективных катионсвязывающих соединений.

С середины 1970-х годов в качестве перспективных экстрагентов для переработки ядерного горючего и утилизации радиоактивных отходов рассматривают макроциклические полиэфиры или краун-эфиры.<sup>3</sup> Они характеризуются высокой селективностью комплексообразования с катионами металлов, обладающими близкими химическими свойствами, причем во многих случаях величина константы устойчивости комплекса определяется соотношением размера полости макроцикла и величиной радиуса катиона (см., например, обзоры<sup>4,5</sup>). Существующие методы синтеза краун-эфиров позволяют получать лигандаe с заранее задан-

ной катионсвязывающей способностью по отношению к конкретному металлу.<sup>6</sup> Макроциклические полиэфиры химически устойчивы и легко регенерируются. Эти свойства краун-эфиров стимулировали изучение возможности их использования при переработке ядерного горючего, радиоактивных отходов, возникающих на различных стадиях топливного цикла, и в радиохимическом анализе. Наиболее эффективными макроциклическими соединениями для отделения плутония и урана от осколков деления оказались незамещенные и дициклогексанокраун-эфиры. Однако эти экстрагенты имеют существенный недостаток: достаточно высокая растворимость в воде приводит к их вымыванию из экстракционных и сорбционных систем.<sup>7</sup> В связи с этим развиваются исследования, направленные на разработку методов синтеза привитых к поверхности носителя и полимерных макроциклических полиэфиров, способных селективно связывать радионуклиды, и создание на их основе новых технологических процессов.

В данном обзоре обсуждены методы иммобилизации и модификации незамещенных и дициклогексанокраун-эфиров, синтез полимеров на их основе, обобщены литературные данные по радиационной химии краун-эфиров и краунсодержащих экстракционных систем, а также рассмотрены примеры применения макроциклических полиэфиров в различных областях радиохимии.

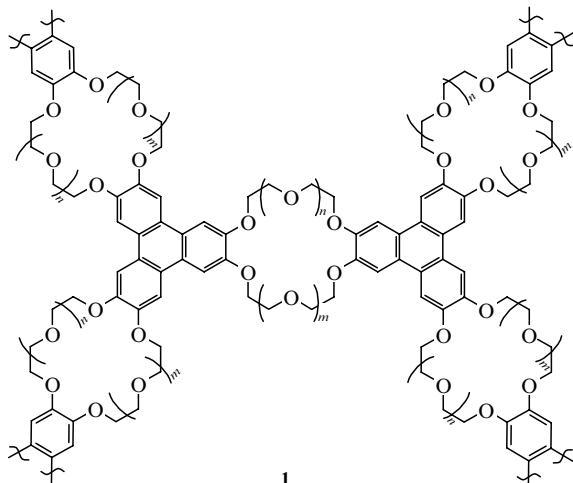
## II. Методы иммобилизации краун-эфиров

Эффективность использования краун-эфиров в экстракционных и сорбционных системах зависит, среди прочих факторов, от величины потерь, связанных с растворимостью этих соединений в водной фазе. Достаточно высокая растворимость краун-эфиров в воде приводит к переносу экстрагента из органической фазы в водную фазу, к обводнению органической фазы в экстракционных процессах<sup>8</sup> и вымыванию комплексообразователя с поверхности пористого носителя в сорбционных процессах.<sup>9</sup> На необходимость увеличения гидрофобности незамещенных и дициклогексанокраун-эфиров указывал Мак-Даулл в обзоре<sup>7</sup>, где он впервые детально рассмотрел основные проблемы, которые необходимо

С.В.Нестеров. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИСПМ РАН. Телефон: (095)917–4330 (доб. 118), e-mail: neste@cc.nifhi.ac.ru  
Область научных интересов: радиационная химия, спектроскопия ЭПР, иммобилизация краун-эфиров.

Дата поступления 21 марта 2000 г.

решить для практического использования краун-эфиров в радиохимической технологии. В поиске путей уменьшения растворимости бензокраун- и азакраун-эфиров в воде достигнут значительный прогресс. Подробно методы иммобилизации и синтеза полимерных аза- и бензозамещенных краун-эфиров рассмотрены в ряде обзоров и монографий.<sup>10–15</sup> Очень перспективным методом синтеза полимерных краун-эфиров, который может найти применение для решения радиохимических задач, является анодное окисление дибензокраун-эфиров на поверхности электрода,<sup>16–19</sup> позволяющее в одну стадию получать краунсодержащие полимеры типа **1**.

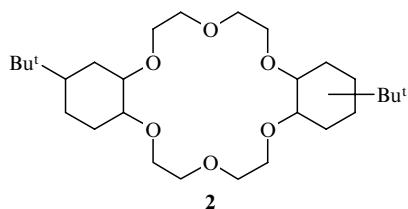


*n, m* = 0–2.

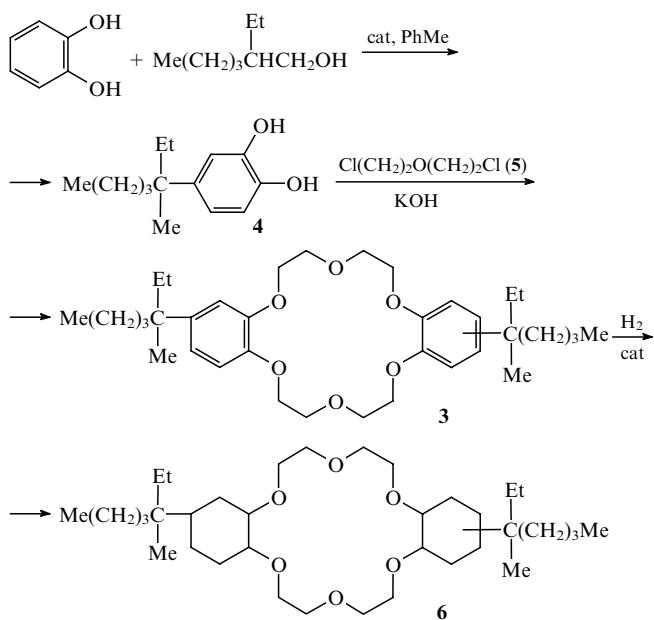
В случае незамещенных и дициклогексанокраун-эфиров иммобилизация и синтез полимерных образцов значительно усложняются,<sup>20</sup> поскольку такие макроциклы химически достаточно инертны. Разработанные к настоящему времени основные методы снижения их растворимости в воде можно разделить на несколько групп.

1. Синтез макроциклических соединений с гидрофобными алифатическими заместителями.
2. Синтез полимеров, содержащих фрагменты незамещенных или циклогексанокраун-эфиров, или прививка краун-эфиров на пористые носители.
3. Иммобилизация (без ковалентного связывания) краун-эфиров в инертной по отношению к катионам металлов матрице или на поверхности пористого носителя.

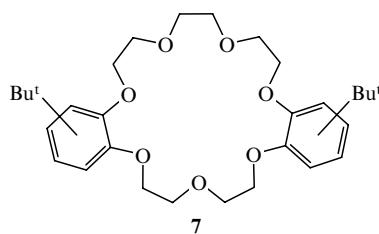
В первую группу входят методы синтеза дициклогексанокраун-эфиров, содержащих разветвленные алкильные и (или) другие гидрофобные заместители. Введение в циклогексановое кольцо разветвленных алкильных цепей позволяет снизить растворимость краун-эфиров в воде и одновременно увеличить растворимость в органических растворителях. Одним из наиболее часто используемых соединений такого типа является 4',4'(5')-ди(*трет*-бутилциклогексано)-18-краун-6 (**2**, ДТБДЦГ-18-К-6).<sup>21,22</sup>



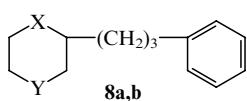
Краун-эфир **3** (ДТОДБ-18-К-6), содержащий третичные алкильные группы C<sub>8</sub>, был получен<sup>23,24</sup> циклизацией алкилированного пирокатехина **4** с 2,2'-дихлордиэтиловым эфиром (**5**, хлорекс). Последующее гидрирование дибензокраун-эфира **3** приводит к замещенному дициклогексанокраун-эфиру **6** (ДТОДЦГ-18-К-6).



Краун-эфир **3** растворим во всех органических растворителях (включая предельные углеводороды). В то же время он практически нерастворим в воде и растворах солей. Растворимость в воде краун-эфира **6** оказалась близка к растворимости обычных дибензокраун-эфиров. Вместе с тем введение *трет*-алкильных заместителей не изменило способности к комплексообразованию по сравнению с незамещенными дициклогексанокраун-эфирями. Описан<sup>25</sup> метод получения ди-*трет*-бутилдибензо-21-краун-7 (**7**), гидрированием которого можно синтезировать соответствующий дициклогексанокраун-эфир.

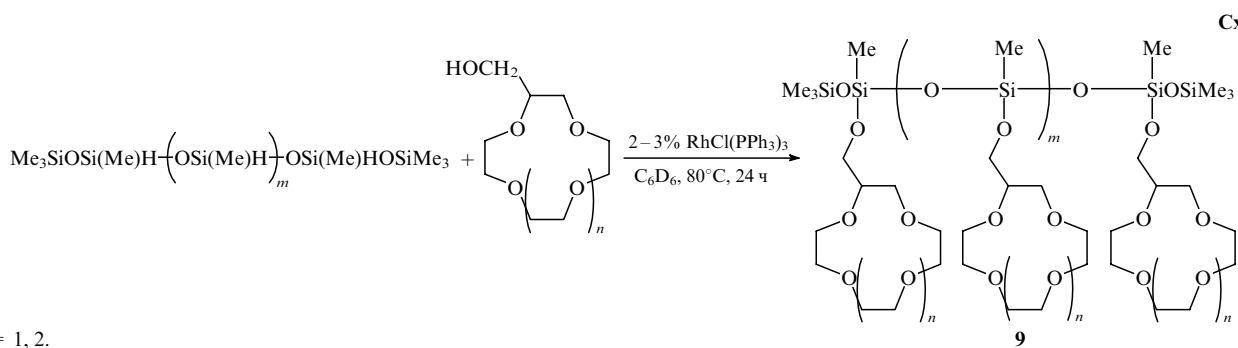


Предложен<sup>26,27</sup> перспективный способ модифицирования незамещенных и циклогексанокраун-эфиров. На примере 1,4-диоксана и морфолина, являющихся низкомолекулярными аналогами краун-эфиров, показана возможность радикально-цепного присоединения ароматической гидрофобной группы. При  $\gamma$ -облучении раствора аллилбензола ( $0.05–0.15$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ) в 1,4-диоксане или морфолине происходит селективное присоединение аллилбензола к циклическим эфирам с образованием соединений **8a,b**. Степень конверсии аллилбензола превышала 30% при поглощенных дозах  $< 60$  кГр.

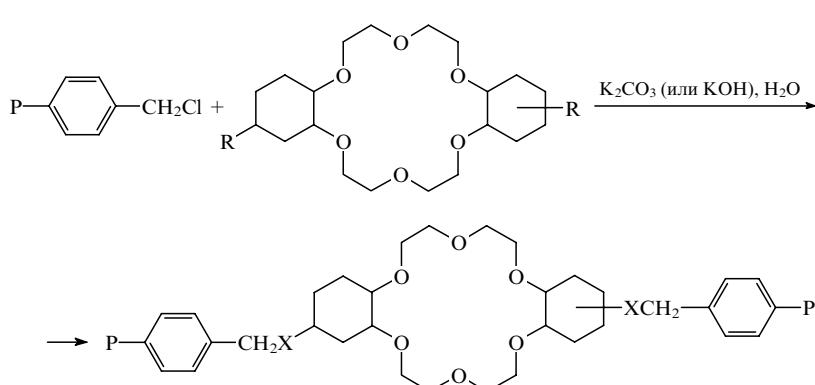


$X = Y = O$  (**a**),  $X = NH$ ,  $Y = O$  (**b**).

Во вторую группу входят методы синтеза полимерных краун-эфиров и методы прививки макроциклов на пористый полимерный носитель. Разработан<sup>28</sup> одностадийный синтез полисилоксанов **9**, содержащих фрагменты незамещенных краун-эфиров, и их олигомеров, заключающийся в селективном катализитическом окислении поли(метил)силоксана и присоединении к силоксановой цепи 2-гидроксиметилкраун-эфира (схема 1).

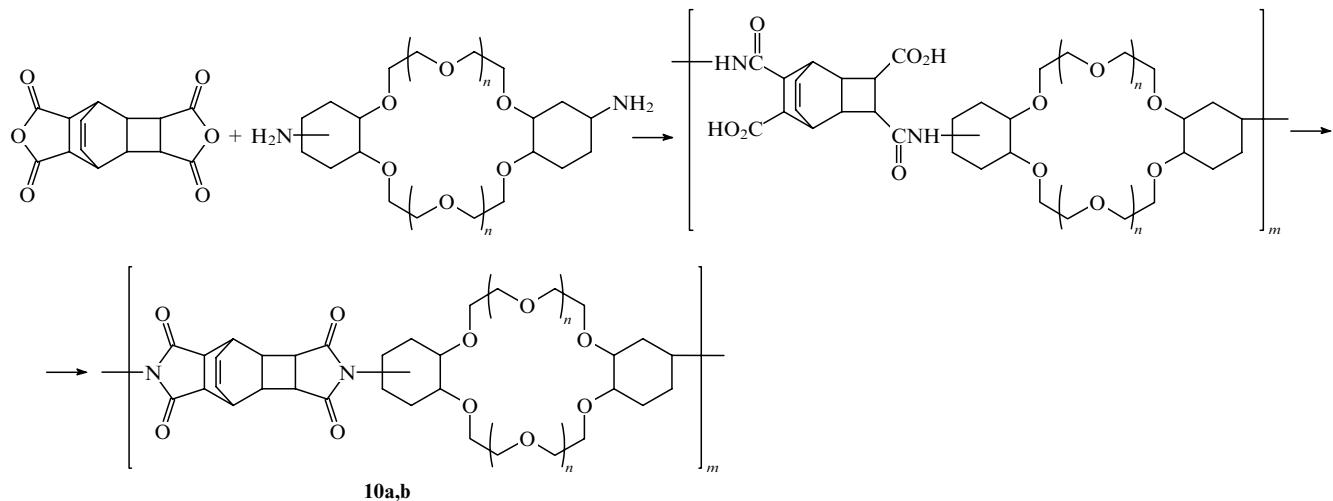


$n = 1, 2$ .



П — полимер; R = NH<sub>2</sub>, CH(OH)Me, P(O)(OAlk)<sub>2</sub>; X = NH, C(OH)Me, P(O)OAlk.

Схема 3



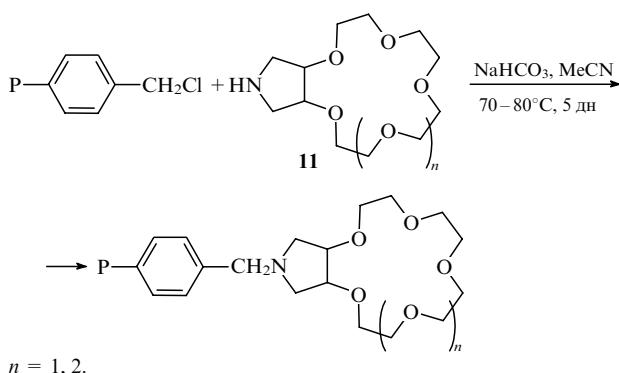
$n = 1$  (a), 2 (b).

Реакция проходит в мягких условиях, окисление связей Si—H происходит селективно без диспропорционирования и разрыва основной цепи. Полученные полимеры достаточно хорошо растворимы в обычных органических растворителях.

Предложен<sup>29–31</sup> способ иммобилизации ряда дициклогексанокраун-эфиров на подложке, которая представляет собой хлорметилированный сополимер стирола с дивинилбензолом (схема 2). Синтезированы образцы с содержанием макроциклических групп от 0.75 до 1.6 мг·экв·г<sup>–1</sup>. Полагают, что группы X, посредством которых осуществляется прививка, незначительно влияют на распределение электронной плотности во фрагменте краун-эфира. Электронодонорные свойства атомов кислорода в нем не ослабляются и способность к комплексообразованию привитого и свободного краун-эфиров отличаются незначительно.

Описан<sup>32</sup> синтез полиимидов 10a,b, содержащих структурное звено диаминодициклогексано-18-краун-6 или диаминодициклогексано-24-краун-8, и изучен транспорт катионов щелочных металлов через тонкие пленки таких полимеров (схема 3). Для полимера 10a селективность транспорта катионов изменяется в ряду K<sup>+</sup> > Cs<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup>, а для полимера 10b — в ряду Cs<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup>. Полученные ряды соответствуют рядам способности к связыванию катионов свободных краун-эфиров.<sup>4</sup> Таким образом, полимеризация краун-эфиров не изменяет селективность комплексообразования.

Синтезирован<sup>33</sup> новый краун-эфир 11, содержащий конденсированный с полиэфирным пирролидиновый цикл, и проведена его прививка на хлорметилированный сополимер стирола с дивинилбензолом.



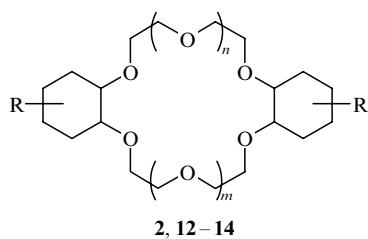
$n = 1, 2$ .

Методом радикальной полимеризации стирола в присутствии краун-эфира с большим размером макроцикла — 42-краун-14 — синтезирован полип[(стирол)ротоксакраун-эфир], в котором полимерные цепи проходят через полиэфирные кольца.<sup>34</sup> Получены полиротоксаны<sup>35</sup> на основе полиуретанов и дibenzo-24-краун-8 и изучены их сорбционные свойства по отношению к ряду металлов.

К третьей группе методов относятся способы получения образцов, в которых отсутствует ковалентная связь между молекулами краун-эфира и матрицы.

Характерными представителями краун-содержащих сорбентов, полученных этим методом, являются твердые экстракционные системы (ТВЭКС) и твердые экстракционные растворы (ТВЭР), синтезированные Якишиным с соавт.<sup>36-40</sup>

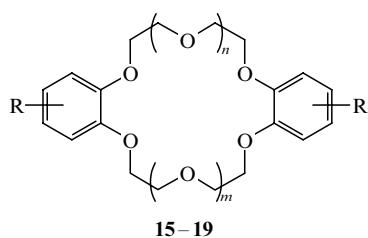
Твердые экстракционные системы на основе сополимера стирола с дивинилбензолом, содержащие 40–43% краун-эфира, получены путем добавления гомогенной смеси стирола, дивинилбензола, краун-эфира и инициатора полимеризации к водному раствору крахмала и последующей полимеризации мономеров.<sup>36</sup> В результате образовались шаровидные гранулы. Была изучена их устойчивость при контакте с водой в течение двух суток. Для дициклогексано-краун-эфиров — дициклогексано-18-краун-16 (ДЦГ-18-К-6, **12**), ДТБДЦГ-18-К-6 (**2**), дициклогексано-21-краун-7 (ДЦГ-21-К-7, **13**) и дициклогексано-24-краун-8 (ДЦГ-24-К-8, **14**) — потери составляли до 90%.



**2, 12–14**

$R = Bu^t, n = m = 1$  (**2**);  $R = H, n = m = 1$  (**12**),  $n = 1, m = 2$  (**13**),  $n = m = 2$  (**14**).

Вымывание малорастворимых в воде дibenзокраун-эфиров — дibenzo-18-краун-6 (**15**), дibenzo-21-краун-7 (**16**), дibenzo-24-краун-8 (**17**), дibenzo-30-краун-10 (**18**) и ди(*трет*-бутилбензо)-18-краун-6 (**19**) — происходило менее интенсивно и потери составляли от 10 до 30%. И, наконец,



**15–19**

$R = H, n = m = 1$  (**15**),  $n = 1, m = 2$  (**16**),  $n = m = 2$  (**17**),  $n = m = 3$  (**18**);  $R = Bu^t, n = m = 1$  (**19**).

потери краун-эфиров, содержащих гидрофобные изооктильные заместители в ароматическом и циклогексановом кольцах — ДТОДБ-18-К-6 (**3**) и ДТОДЦГ-18-К-6 (**4**) — не превышали 5–10%.

Для снижения потерь краун-эфиров предложили<sup>36</sup> предварительно насыщать водную фазу соответствующим краун-эфиром. Твердые экстракционные растворы, содержащие от 1 до 50 вес.-% экстрагента, получали<sup>37–39</sup> нагреванием смеси различных жидких и легкоплавких краун-эфиров (ДБ-18-К-6 (**15**), *цик-цик-цик*-ДЦГ-18-К-6 (**12**), ДТБДЦГ-18-К-6 (**2**), ДТОДЦГ-18-К-6 (**4**) и др.) с нафталином, бифенилом или парафином до температуры плавления с последующим диспергированием гомогенного расплава в водном растворе крахмала. Образовавшиеся шаровидные гранулы отделяли и определяли их сорбционную способность.

Для установления равновесия в растворе ТВЭКСам и ТВЭРам, полученным описанными выше способами, требуется очень продолжительное время (от 0.5 ч до нескольких суток<sup>38, 40</sup>), поскольку связывание катионов металлов в этих условиях лимитируется диффузией ионов (в том числе анионов) к макроциклическому лиганду через инертную матрицу. Из-за этого применение данных образцов в динамических условиях нецелесообразно.

Твердые экстракционные системы и растворы оказались неспособными сорбировать катионы металлов из растворов азотной кислоты. Высказывалось<sup>40, 41</sup> предположение о блокировании макроциклических центров в азотнокислой среде, однако природа этого эффекта не выяснена. Следует отметить, что такое блокирование отсутствует в растворах соляной кислоты.

К третьей группе методов относится также иммобилизация краун-эфира на пористом носителе либо путем нанесения на поверхность, либо импрегнированием. Достоинством образцов, полученных этим методом, является доступность макроциклических групп, расположенных на поверхности носителя, для контакта с ионами металла.

Описано<sup>42</sup> приготовление краун-содержащего сорбента путем нанесения ДЦГ-18-К-6 (**12**) на силикагель. Силикагель предварительно сушат при 110°C, обрабатывают диметилдихлорсиланом для замещения свободных гидроксильных групп, затем к нему добавляют раствор краун-эфира в хлороформе. После удаления растворителя получают сорбент, содержащий 3.8% ДЦГ-18-К-6 (**12**), и достаточно устойчивый к вымыванию краун-эфира.

Простой и эффективный способ получения краун-содержащего сорбента, обеспечивающего выделение  $Sr^{2+}$  из азотнокислых растворов, разработан Хорвицем с соавт.<sup>21, 22, 43, 44</sup> Раствор ДТБДЦГ-18-К-6 (**2**) в октан-1-оле наносят на инертный пористый носитель (Amberlite XAD-7 или Amberchrom CG-71 ms). Наличие в молекуле краун-эфира гидрофобных *трет*-бутильных заместителей обеспечивает хорошую фиксацию макроцикла на поверхности носителя при контакте с водными растворами. Этот способ иммобилизации краун-эфиров запатентован; коммерческий образец под названием Sr-Spec продает компания ElChrom Industries Inc (США). Еще один импрегнат получен в ГЕОХИ им. В.И.Вернадского (Россия) пропиткой пористого сополимера стирола с дивинилбензолом 10%-ным раствором ДЦГ-18-К-6 (**12**) в хлороформе или тетрахлорэтане.<sup>2, 45</sup>

Описан<sup>46</sup> метод синтеза краунсодержащих сорбентов посредством соосаждения 18-краун-6 и фосфорно-молибденовой гетерополикислоты. Изучено<sup>46</sup> влияние состава сорбента и кислотности среды на сорбционные свойства по отношению к редкоземельным элементам церевой группы. Емкость сорбентов по металлу составляла 10–41 мг·г<sup>-1</sup> в зависимости от состава образца и природы сорбируемого металла. Данные об устойчивости образцов к вымыванию не приводятся.

### III. Радиационно-химические превращения в экстракционных системах на основе краун-эфиров

Высокая радиационная устойчивость экстрагента является одним из главных факторов, определяющих эффективность его использования в радиохимических процессах. Полагают,<sup>47,48</sup> что ионизирующее излучение инициирует радиационно-химические превращения, в результате которых свойства экстракционной системы могут значительно измениться.

1. Деструкция экстрагента приводит к уменьшению эффективности экстракции.

2. Образование продуктов радиолиза неблагоприятно влияет на селективность экстракции.

3. Образование активных соединений препятствует разделению фаз.

4. Выпадает в осадок третья твердая фаза.

5. Существует возможность образования коррозионно-активных кислот.

6. Могут образоваться олигомеры, которые будут неблагоприятно влиять на регенерацию экстрагента.

Известно,<sup>49</sup> что в растворах макроциклические полиефиры образуют с катионами металлов более устойчивые комплексы, чем их нециклические аналоги, имеющие такое же число донорных атомов. Это явление получило название «макроциклического эффекта». При действии излучения на краун-эфир возможна реализация двух основных процессов радиолиза: отрыв атома водорода от метиленовой группы полиефирного кольца или от углеводородного заместителя (если он присутствует) и разрыв эфирной связи макроцикла. Связь экстракционной способности макроцикла с его циклической структурой подтверждена экспериментально. Были синтезированы<sup>50,51</sup> продукты разрыва эфирной связи, которые могут образоваться из краун-эфиров под действием облучения. Оказалось, что способность к комплексообразованию нециклических соединений, моделирующих продукты радиолиза ДЦГ-18-К-6 (**12**), гораздо хуже, чем у исходного краун-эфира. Таким образом, разрыв эфирной связи макроцикла в результате радиолиза приводит к снижению эффективности комплексообразования.

Радиационную химию макроциклических полиефиров начали изучать в 1980-х годах.<sup>52–55</sup> Основное внимание уделяли анализу продуктов  $\gamma$ -радиолиза индивидуальных краун-эфиров, образовавшихся в газовой и конденсированной фазах.<sup>52–54,56</sup> Были рассчитаны значения радиационно-химических выходов молекулярного водорода ( $G(H_2)$ ) и газообразных углеводородов (табл. 1). Эти величины, полученные разными авторами для одних и тех же соединений, существенно различались. Позднее были опубликованы работы,<sup>60,61</sup> в которых методами импульсного радиолиза и ЭПР исследовали промежуточные частицы, образовавшиеся в результате взаимодействия продуктов радиолиза воды с 18-К-6 и ДЦГ-18-К-6. На основе имеющихся к тому моменту экспериментальных результатов был сделан вывод<sup>52–56,60–62</sup> о том, что при радиолизе краун-эфиров преобладает отрыв атома водорода от метиленовых групп полиефирного кольца.

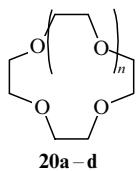
В последующие годы основное внимание стали уделять идентификации промежуточных продуктов радиолиза краун-эфиров. Полученные результаты свидетельствовали о том, что при радиолизе кислородсодержащих краун-эфиров, а также экстракционных систем на их основе доминирует разрыв макроцикла.

#### 1. Радиолиз краун-эфиров

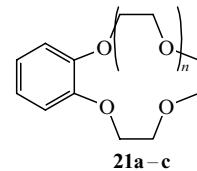
Информация о природе промежуточных и конечных продуктов радиолиза краун-эфиров, механизме радиолиза и радиационно-химических выходах продуктов является крайне

важной, поскольку позволяет оценить устойчивость макроцикла к разрыву. К сожалению, в настоящее время отсутствуют данные о первичных продуктах радиолиза (катион-радикалах, возбужденных молекулах), вкладе процессов ионизации и возбуждения в механизм радиолиза макроциклических полиефиров. Более того, нет никаких сведений о том, что такие исследования проводятся систематически. В какой-то степени это объясняется сложностью эксперимента, так как для этого необходимо изучение радиолиза макроциклических систем в условиях матричной изоляции краун-эфиров или в адсорбированных монослоях, например, на цеолитах. Исключением являются работы<sup>63,64</sup>, в которых с помощью методов спиновых ловушек и изоляции во фреоновых матрицах сделаны попытки идентифицировать в  $\gamma$ -облученных краун-эфирах радикалы и катион-радикалы. Однако провести однозначную интерпретацию результатов не удалось из-за плохого разрешения спектров ЭПР.

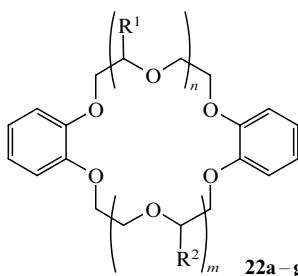
Много внимания уделяли изучению радикальных продуктов радиолиза краун-соединений, стабилизированных при температуре жидкого азота. Предложены схемы образования радикалов и оценена радиационная стойкость  $\gamma$ -облученных при 77 К незамещенных кислородсодержащих краун-эфиров **20a–d**,<sup>58,59,65</sup> комплексов 15-краун-5 (**20b**) и 18-краун-6 (**20c**) с хлоридами щелочноземельных металлов,<sup>66–69</sup> бензо- (**21a–c**) и дibenзозамещенных (**22a–g**) краун-эфиров,<sup>58,70,71</sup> аза- и тиакраун-эфиров **23–25**, а также [2.2.2]-криптанда (**26**).<sup>72,73</sup>



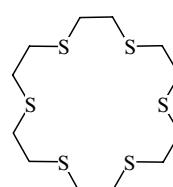
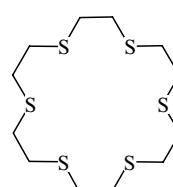
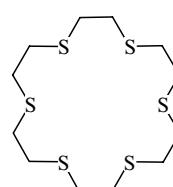
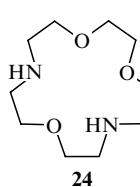
$n = 1$  (**a**), 2 (**b**), 3 (**c**), 4 (**d**).



$n = 1$  (**a**), 2 (**b**), 3 (**c**).



$n = m = 1$ :  $R^1 = Me$ ,  $R^2 = H$  (**a**);  
 $R^1 = R^2 = Me$  (**b**);  $R^1 = Et$ ,  $R^2 = H$  (**c**);  
 $R^1 = Bu^n$ ,  $R^2 = H$  (**d**);  $R^1 = R^2 = Bu^n$  (**e**);  
 $R^1 = R^2 = C_6H_{13}$  (**f**);  
 $n = 2$ ,  $m = 4$ :  $R^1 = R^2 = H$  (**g**).



В качестве характеристики радиационной стойкости предложили<sup>68,71</sup> использовать значения радиационно-химических выходов радикалов  $G(R)$  (см. табл. 1). Данные, приведенные в табл. 1, позволяют утверждать, что в целом с радиационно-химической точки зрения краун-эфиры ведут себя подобно своим низкомолекулярным нециклическим аналогам. Так, выходы радикалов ( $G(R)$ ) в незамещенных краун-эфирах в несколько раз выше, чем в тиакраун-эфирах. Такая же закономерность наблюдалась ранее при радиолизе алифатических спиртов, простых эфиров, тиолов и меркаптана-

Таблица 1. Радиационно-химические выходы радикалов ( $G(R)$ ) и молекулярного водорода ( $G(H_2)$ ) в  $\gamma$ -облученных краун-эфирах.

Соединение	$G(R), n \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$	Ссылки	$G(H_2), m \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$	Ссылки
1,4-Диоксан	$2.7 \pm 0.7$ —	64 —	1.26 1.41	57 56
Морфолин	$5.3 \pm 0.8$	72	—	—
12-Краун-4 (20a)	$3.7 \pm 0.7$ $5.4 \pm 0.8$	64 61	— —	— —
15-Краун-5 (20b)	$5.9 \pm 0.7$ $11.5 \pm 2.0$	64 61	1.60 —	56 —
BeCl <sub>2</sub> ·15-Краун-5	$6.5 \pm 0.8$	66, 67	$0.9 \pm 0.2$	58, 59
MgCl <sub>2</sub> ·15-Краун-5	$8.1 \pm 1.1$	66, 67	$0.7 \pm 0.2$	58, 59
CaCl <sub>2</sub> ·15-Краун-5	$6.0 \pm 1.1$	66, 67	$0.9 \pm 0.2$	58, 59
18-Краун-6 (20c)	$5.7 \pm 1.1$ $3.2 \pm 1.1$	64 61	1.62 0.3	56 53
BeCl <sub>2</sub> ·18-Краун-6	$5.6 \pm 0.8$	67	$0.7 \pm 0.2$	58, 59
MgCl <sub>2</sub> ·18-Краун-6	$7.9 \pm 1.1$	67	$0.7 \pm 0.1$	58, 59
CaCl <sub>2</sub> ·18-Краун-6	$8.3 \pm 0.7$	67	$1.0 \pm 0.1$	58, 59
SrCl <sub>2</sub> ·18-Краун-6	$9.3 \pm 0.3$	67	$1.1 \pm 0.2$	58, 59
BaCl <sub>2</sub> ·18-Краун-6	$10.1 \pm 0.5$	67	—	—
Дициклогексано-18-краун-6 (12)	3.0 —	63 —	0.86 0.12	56 53
Дициклогексано-24-краун-8 (14)	$2.9 \pm 0.5$	61	—	—
Бензо-12-краун-4 (21a)	$1.1 \pm 0.2$	70	—	—
Бензо-15-краун-5 (21b)	$0.7 \pm 0.15$	70	0.0014	54
Бензо-18-краун-6 (21c)	$1.7 \pm 0.3$	70	—	—
Дибензо-18-краун-6 (15)	$0.6 \pm 0.1$ $0.16 \pm 0.02$	70 61	0.175 0.01	56 53
—	—	—	0.0017	54
3-Метилдibenzo-18-краун-6 (22a)	$0.6 \pm 0.1$	70	—	—
3,12-Диметилдibenzo-18-краун-6 (22b)	$1.0 \pm 0.2$	70	—	—
3-Этилдibenzo-18-краун-6 (22c)	$1.0 \pm 0.4$	70	—	—
3-Бутилдibenzo-18-краун-6 (22d)	$0.8 \pm 0.1$	70	—	—
3,12-Дибутилдibenzo-18-краун-6 (22e)	$1.2 \pm 0.2$	70	—	—
3,12-Дигексилдibenzo-18-краун-6 (22f)	$1.4 \pm 0.3$	70	—	—
[4:6]-Дibenzo-30-краун-10 (22g)	$0.7 \pm 0.17$	70	—	—
Дibenzo-24-краун-8 (17)	$1.3 \pm 0.2$ —	70 —	0.01 0.0019	53 54
Дibenzo-30-краун-10 (18)	$0.9 \pm 0.15$	70	—	—
[2.1]-Криптофикс (23)	$3.7 \pm 0.7$	72	—	—
[2.2]-Криптофикс (24)	$5.3 \pm 0.8$	72	—	—
Гексатиа-18-краун-6 (25)	$1.1 \pm 0.3$	72	—	—
[2.2.2]-Криптанд (26)	$3.6 \pm 0.6$	72	—	—

Примечание.  $n$  — число радикалов,  $m$  — число молекул.

нов.<sup>74</sup> В случае бензо- и дibenзозамещенных краун-эфиров существует отрицательное отклонение от правила аддитивности при образовании радикалов, что обусловлено переносом поглощенной энергии с макроцикла на ароматическую группу, т.е. реализуется защитный эффект. Кроме того,  $G(R)$  в бензозамещенных краун-эфирах зависит от размера макроцикла, числа ароматических групп в полизифирном кольце и длины углеводородной цепи алкильного заместителя.<sup>71</sup> Выходы радикалов для комплексов незамещенных краун-эфиров с хлоридами щелочно-земельных металлов значительно выше, чем для «свободных» полизифиров; при этом существенную роль играет соответствие размеров полости макроцикла и катиона металла. Так, радиационная стойкость комплексов 15-краун-5 меняется в ряду  $\text{Be}^{2+} \approx \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$  (см.<sup>67, 68</sup>), а комплексов 8-краун-6 — в ряду  $\text{Be}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > > \text{Ca}^{2+} \gg \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$  (см.<sup>68</sup>).

По-видимому, для большинства кислородсодержащих краун-эфиров доминирующим процессом радиолиза является разрыв эфирной связи, а не отрыв атома водорода, как полагали ранее.<sup>62</sup> В пользу этого вывода свидетельствует сложность и многокомпонентность спектров ЭПР краун-эфиров,  $\gamma$ -облученных при 77 К, что объясняют<sup>59, 66, 69</sup> супер-

позицией сигналов, принадлежащих нескольким парамагнитным частицам, а также отсутствие соответствия между радиационно-химическими выходами радикальных продуктов и молекулярного водорода ( $G(R) \neq 2G(H_2)$ ) (см. табл. 1).

Исключение представляет собой гексатиа-18-краун-6, в котором преобладает отрыв атома водорода от метиленовых групп полизифирного кольца.<sup>73</sup>

## 2. Радиолиз модельных экстракционных систем на основе краун-эфиров

Изучение поведения под облучением экстракционной системы на основе краун-эфира дает ответ о возможности ее использования в реальных условиях. При действии ионизирующего излучения на экстракционную систему в образование продуктов радиационно-химических превращений вносят вклад как процессы радиолиза отдельных компонентов системы, так и реакции продуктов радиолиза растворителя (сольватированные электроны, атомы водорода и радикалы) с экстрагентом. За счет этих процессов состав и свойства системы могут значительно измениться. Ниже будут рассмотрены работы, в которых изучено изменение

экстракционной способности краунсодержащих систем под действием облучения и проанализированы стабильные продукты, образовавшиеся в конденсированной фазе.

Так, при облучении растворов ДЦГ-18-К-6 (12) и 18-К-6 (20c) в хлороформе ( $c = 0.05\text{--}0.1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ) наблюдалось 20%-ное снижение экстракции  $\text{Sr}^{2+}$  из водных растворов пикриновой кислоты при поглощенных дозах 30–50 кГр.<sup>47</sup> В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  облученных растворов новые сигналы отсутствовали. Этот факт, наряду с результатами экспериментов, в которых использовали предварительно облученный хлороформ, свидетельствовал о том, что снижение коэффициента распределения стронция ( $D_{\text{Sr}}$  — отношение концентрации ионов металла в органической фазе к концентрации ионов металла в водной фазе) происходит вследствие образования продуктов радиолиза хлороформа —  $\text{HCl}$  и  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ . И действительно, добавление этих веществ в экстракционную систему приводило к снижению  $D_{\text{Sr}}$ .

При  $\gamma$ -облучении 10%-ного раствора ДЦГ-18-К-6 (12) в хлороформе до поглощенной дозы 168 кГр не происходит изменений в УФ- и ИК-спектрах, а также в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , и не появляются новые пики в хроматограмме.<sup>75</sup> При долговременном контакте ДЦГ-18-К-6 с  $\alpha$ -излучателями ( $\text{Pu}^{4+}$  и  $\text{U}^{6+}$ ), при котором общая поглощенная доза соответствовала 1.6 МГр, экстракционная способность макропикала изменяется в допустимых пределах. Экстракция  $\text{Pu}^{4+}$  и  $\text{U}^{6+}$  понижается на  $\sim 2$  и 23% соответственно. Облучение трибутилфосфата в аналогичных условиях приводит к образованию значительных количеств моно- и дибутилфосфата, из-за чего селективность экстракции плутония в процессе экстракции плутония и урана (PUREX) резко уменьшается.

Обнаружено<sup>76</sup> сильное влияние облучения на способность раствора ДЦГ-18-К-6 (**12**) в толуоле (смесь изомеров с концентрацией от 0.1 до 0.3 моль·л<sup>-1</sup>) экстрагировать  $\text{Pu}^{4+}$  и  $\text{U}^{6+}$  из азотнокислых растворов.<sup>76</sup> Облучение проводили в присутствии воздуха до поглощенной дозы 710 кГр. При этом коэффициенты распределения урана и плутония уменьшились в 2 и 10 раз соответственно за счет разложения экстрагента и толуола.

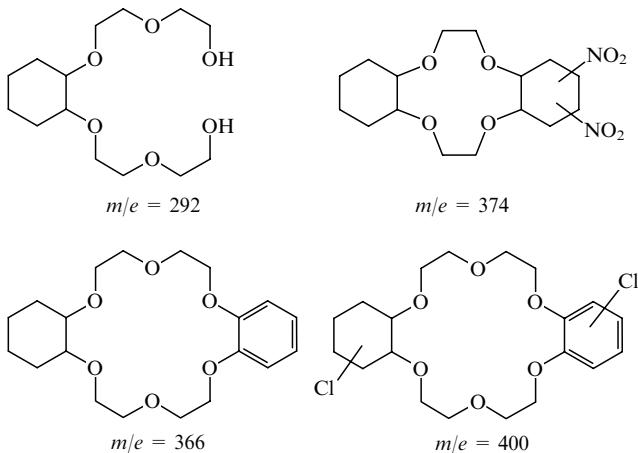
В настоящее время нет однозначного ответа на вопрос о влиянии ионизирующего излучения на свойства мембран на основе краун-эфиров. С одной стороны, в результате предварительного облучения мембранны на основе 18-К-6 (**20c**) в хлороформе ( $c = 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>) дозой 0.45 кГр в присутствии воздуха происходит трехкратное увеличение транспорта катионов Cs<sup>+</sup> и двукратное — Sr<sup>2+</sup> (см.<sup>77</sup>) и изменение селективности связывания катионов (от K<sup>+</sup> к Cs<sup>+</sup>). Этот эффект объясняют<sup>77</sup> взаимодействием краун-эфира **20c** с атомами хлора, являющимися продуктами радиолиза хлороформа в присутствии HCl, которая образовалась в результате радиолиза хлороформа на воздухе. Авторы<sup>77</sup> отмечают появление сдвига в длинноволновую область в УФ-спектре, однако не указывают, о какой полосе поглощения идет речь. С другой стороны, происходит уменьшение транспорта катионов U<sup>6+</sup> и Pu<sup>4+</sup> после  $\gamma$ -облучения мембранны, состоящей из 0.2 М раствора ДЦГ-18-К-6 (**12**) в толуоле на полипропиленовой подложке.<sup>76</sup> Влияние облучения начинает сказываться после поглощенных доз 460 кГр для урана и 100 кГр для плутония. После 710 кГр поток U<sup>6+</sup> уменьшается в ~2 раза в то время, как поток Pu<sup>4+</sup> — в ~6 раз.

Радиационная устойчивость ДЦГ-18-К-6 (12), нанесенного на силикагель (3.8%), оценена путем сравнения сорбционной емкости облученных и необлученных образцов по отношению к  $\text{Sr}^{2+}$  (см.<sup>42</sup>). В диапазоне поглощенных доз от 0 до 1.0 МГр сорбционная способность остается практически неизменной.

Анализ конечных продуктов радиолиза экстракционных систем на основе краун-эфиров представляет собой достаточно сложную задачу из-за малых радиационно-химических

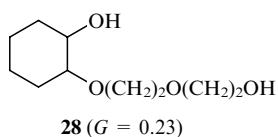
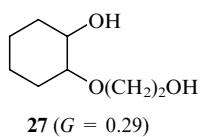
выходов. Для успешного решения этой задачи на первой стадии необходимо хроматографическое отделение продуктов деструкции от исходных соединений. Так, при облучении (50–400 кГр) растворов Б-15-К-5 (**21b**) в хлороформе ( $c = 0.001\text{--}0.15 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ) были выделены хроматографически и идентифицированы по масс-спектрам продукты радиолиза хлороформа иmono- и дихлорпроизводные Б-15-К-5 (**21b**), являющиеся ионными ассоциированными комплексами (Б-15-К-5)H<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> и (Б-15-К-5)H<sup>+</sup>Cl<sub>2</sub><sup>-</sup> (см.<sup>78</sup>). Продукты взаимодействия атомов хлора, образовавшихся в результате радиолиза хлороформа, с ароматическим кольцом краун-эфира отсутствовали. В ИК-спектре продуктов радиолиза проявлялась полоса при 1740  $\text{см}^{-1}$ , которую приписали карбонильной группе. На этом основании был сделан вывод о раскрытии макроцикла.

Исследованы радиационно-химические превращения в экстракционной системе, содержащей 0.1 моль·л<sup>-1</sup> ДЦГ-18-К-6 (12) в смеси 1,1,2,2-тетрахлорэтана и 3М HNO<sub>3</sub>.<sup>79</sup> Облучение растворов проводили на воздухе, перемешивая органическую и водную фазы. Поглощенная доза составляла  $\sim 10^5$  Гр при мощности 2 Гр·с<sup>-1</sup>. После отгонки тетрахлорэтана остаток анализировали методом хромато-масс-спектрометрии. Было обнаружено образование более 40 продуктов радиолиза. Вероятные структурные формулы продуктов, соответствующих основным пикам хроматограммы, показаны ниже:



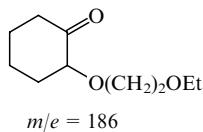
Была предложена схема радиационно-химических превращений ДЦГ-18-К-6 (12). Основными процессами радиолиза, по мнению авторов работы<sup>79</sup>, является окисление краун-эфира, приводящее к разрыву макроцикла и образованию нециклических продуктов; присоединение к исходному краун-эфиру продуктов радиолиза тетрахлорэтана и  $\text{HNO}_3$ ; потеря макроциклом оксиэтиленового фрагмента с сохранением структуры продукта (аналогично фрагментации под действием электронного удара в масс-спектрометрии) и дегидрирование циклогексанового кольца. Авторы отмечают, что по крайней мере два из наиболее интенсивных пиков хроматограммы ( $m/e$  366 и 400), по-видимому, обусловлены примесями ДБ-18-К-6 и промежуточных продуктов при его получении.

Методами ЯМР, ИК-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии изучены продукты  $\gamma$ -радиолиза раствора ДЦГ-18-К-6 (12) и уранилнитрата в 1 М азотной кислоте.<sup>80</sup> Облучение образцов проводили без вакуумирования, поглощенная доза составляла 3.29 МГр. В ИК-спектрах облученных растворов обнаружены новые полосы, соответствующие группам OH и C=O. В то же время спектры ЯМР облученных и необлученных образцов оставались идентичными. Из семи основных пиков на хроматограмме наиболее интенсивными являются пики с  $m/e$  160 и 204, которым приписаны формулы 27 и 28 соответственно.



К сожалению, в данной статье не приведены экспериментальные спектры ЯМР и масс-спектры, не сообщается, проводилось ли обезвоживание образцов перед анализом, поэтому остаются вопросы, касающиеся достоверности идентификации образовавшихся продуктов радиолиза краун-эфиров.

Изучен<sup>48</sup> радиолиз *цис-син-цис*- и *цис-анти-цис*-изомеров ДЦГ-18-К-6 (**12**) и их комплексов с нитратом стронция. При поглощенных дозах  $< 500$  кГр продукты радиолиза в свободном краун-эфире обнаружены не были. Увеличение поглощенной дозы до 1500 кГр привело к появлению зарегистрированного хроматографически продукта радиолиза, содержащего карбонильную группу. Полагают<sup>48</sup> что в результате радиолиза происходит симметричный разрыв макроцикла по двум связям С—О с образованием соединения, которому соответствует пик  $m/e$  186 в масс-спектре.



Оказалось, что *цис-син-цис*-**12** более стабилен, чем *цис-анти-цис*-**12**. Комплекс ДЦГ-18-К-6 (**12**) с нитратом стронция обладает меньшей радиационной стойкостью, чем свободный краун-эфир. При 500 кГр образуются продукты распада комплекса, о чем свидетельствует появление в ИК-спектре полосы поглощения несвязанного нитрата и уменьшение интенсивности полос поглощения комплекса. Макроцикл в комплексе также претерпевает распад, давая продукт, содержащий карбонильную группу.

Таким образом, ДЦГ-18-К-6 (**12**) обладает высокой радиационной стойкостью в диапазоне доз, которые экстрагенты получают в течение цикла переработки ядерного горючего, и разложением макроцикла можно пренебречь. При облучении экстракционных систем на основе кислородсодержащих краун-эфиров большими дозами в основном происходит разрыв макроцикла, а образование продуктов сшивки или полимеризации маловероятно. Снижение экстракционной способности систем на основе краун-эфиров под действием ионизирующего излучения связано с образованием продуктов радиолиза растворителя, поэтому применение хлорсодержащих растворителей нежелательно.

При изучении радиолиза дициклокексанокраун-эфиров и их комплексов с катионами металлов большое значение имеет чистота образцов, так как присутствие даже незначительных количеств дибензокраун-эфиров может привести к ошибочной идентификации продуктов радиолиза.<sup>48, 79</sup>

## IV. Использование краун-эфиров

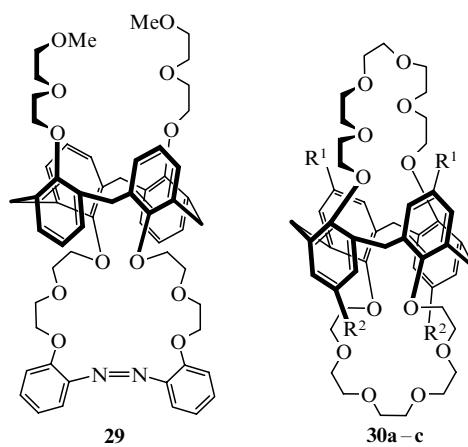
### 1. Переработка ядерного горючего и извлечение осколков деления из радиоактивных отходов

Переработка отработанного ядерного горючего составляет одну из стадий топливного цикла, на которой происходит разделение урана, плутония и осколков деления. В этом процессе основную роль играет жидкостная экстракция. Использование в качестве экстрагента краун-эфиров, в частности дициклокексанокраун-эфиров, обеспечивает более высокую селективность извлечения урана и трансурановых элементов, по сравнению с применяемыми в настоящее время экстрагентами, и позволяет отделить эти радионуклиды от осколков деления.<sup>3, 8</sup> На основе макроциклических

полиэфиров предложены новые экстракционные процессы, позволяющие селективно извлекать Sr и Tc,<sup>81–85</sup> U(VI)<sup>86</sup> и Ru (IV)<sup>51, 86</sup> из азотнокислых растворов с высокой удельной активностью.

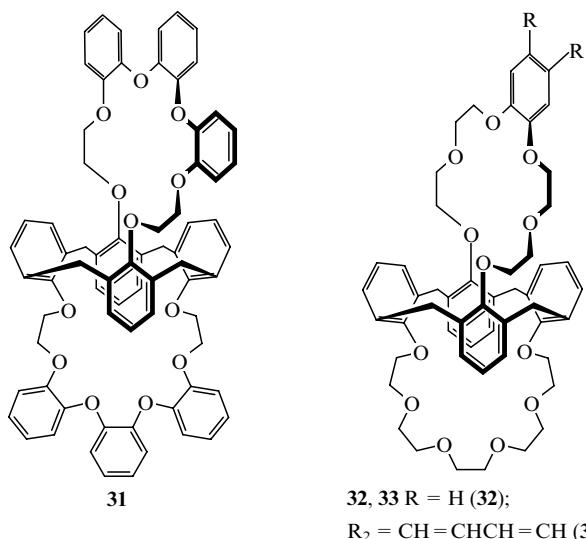
Дициклокексанокраун-эфиры эффективны для утилизации жидких радиоактивных отходов, которые образуются при переработке ядерного горючего и при дезактивации оборудования. В зависимости от источника своего происхождения радиоактивные отходы могут иметь кислую или щелочную реакцию. Концентраты, полученные выпариванием таких отходов, имеют высокую активность из-за присутствия долгоживущих изотопов цезия и стронция, периоды полураспада ( $t_{1/2}$ ) которых составляют для  $^{90}\text{Sr}$  28.5, а для  $^{137}\text{Cs}$  30.1 лет.<sup>87</sup> Эти концентраты хранят в геологических хранилищах. Селективное извлечение из них радионуклидов позволяет значительно снизить объем отходов, что упрощает дальнейшую переработку и хранение. Кроме того,  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  широко применяют в качестве источников  $\beta$ -излучения и генераторов энергии.<sup>88</sup> В настоящее время в США проходят испытания два процесса переработки радиоактивных отходов. Так, в Argonne National Laboratory разработан процесс SREX (Strontium Extraction) для селективного извлечения  $^{90}\text{Sr}$  из азотнокислых растворов. В этом способе в качестве селективного экстрагента по отношению к иону  $\text{Sr}^{2+}$  используют ДТБДЦГ-18-К-6 (**2**) ( $c = 0.15$  моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup>). В систему добавляют трибутилfosфат для предотвращения образования третьей фазы и растворитель — керосин Isopar L<sup>®</sup>. На пилотной технологической установке показано, что краун-эфир **2** позволяет за один цикл удалить 99.98% стронция при практическом отсутствии экстракции ионов Na, Fe, Ca и других балластных элементов.<sup>84, 85</sup> Недостатком процесса SREX является сокэкстракция катионов  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{K}^+$ , из-за чего необходимо включить в процесс дополнительную стадию отделения этих катионов. В Oak Ridge National Laboratory разработан экстракционный процесс SRTALK для извлечения технеция и стронция из щелочных радиоактивных отходов.<sup>81–83</sup> Экстракционная система представляла собой раствор (0.02 моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup>) ДТБДЦГ-18-К-6 (**2**) в керосине Isopar L<sup>®</sup>, содержащем в качестве модификатора трибутилфосфат (соотношение 1 : 1 по объему).

Селективными лигандами по отношению к катионам цезия являются дибензокраун-эфиры и каликсарены, содержащие структурные звенья краун-эфиров. В настоящее время интенсивно исследуют экстракционные и сорбционные системы на их основе для извлечения Cs из радиоактивных отходов.<sup>89–94</sup> Синтезирован<sup>89, 95</sup> фоточувствительный монокраун-б-азабензокаликс[4]арен (**29**). При его использовании для экстракции ионов  $\text{Cs}^+$  коэффициент распределения меняется в 3 раза под действием УФ-света.



$\text{R}^1 = \text{COOH}$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$  (**a**);  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{SO}_3\text{Na}$  (**b**);  
 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$  (**c**).

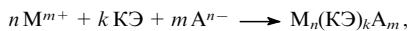
Описано получение растворимых в воде каликс[4]арен-бис(краун-эфиров) **30a–c** с гидрофильными заместителями. Показано,<sup>91</sup> что эти соединения имеют хорошее сродство к иону цезия. Синтезированы каликс[4]арен[бис(трибензо)-краун-6] (**31**)<sup>90</sup> и несимметричные каликс[4]арен[бискраун-эфиры] (**32**, **33**),<sup>96</sup> которые обладают хорошей катионсвязывающей способностью по отношению к ионам цезия и практически инертны к ионам натрия. Высокая селективность соединений **31–33** обусловлена наличием ароматических заместителей в полиэфирном кольце, в результате чего *sp*<sup>3</sup>-гибридизация атомов углерода оксиэтиленового звена меняется на *sp*<sup>2</sup>-гибридизацию.<sup>90</sup>



Предложено использовать краунсодержащие каликсарены в качестве носителей в мембранах для селективного извлечения ионов цезия из ядерных отходов<sup>97–99</sup> и в ион-селективных электродах.<sup>100</sup> Описан<sup>101</sup> способ селективной экстракции каликсаренкраун-эфирами следов цезия из растворов нитрата натрия.

#### а. Влияние кислотности раствора и структуры краун-эфира на эффективность экстракции

Количественные параметры процесса экстракции характеризуются коэффициентом распределения *D* и константой экстракции *K*<sub>экст</sub>. Как правило, экстракцию ионов металла макроциклом из кислых и нейтральных растворов описывают<sup>102–107</sup> схемой



где *M* — катион металла, *m* — степень окисления металла, КЭ — краун-эфир, *k* — число макроциклических молекул, участвующих в процессе комплексообразования, *A* — анион, *M<sub>n</sub>(КЭ)<sub>k</sub>A<sub>m</sub>* — комплекс краун-эфира с катионом, *n* — заряд аниона.

Для большинства систем *k* = 1, 2. При *k* = 2 образуется комплекс со структурой сэндвича.

Константу экстракции можно вычислить из следующих соотношений:

$$K_{\text{экст}} = \frac{[M_n(\text{КЭ})_kA_m]^*}{[M^{m+}]^n[\text{КЭ}]^k[A^{n-}]^m}, \quad (1)$$

где [КЭ] и [M<sub>n</sub>(КЭ)<sub>k</sub>A<sub>m</sub>]<sup>\*</sup> — концентрации краун-эфира и его комплекса в органической фазе; [M<sup>m+</sup>] и [A<sup>n-</sup>] — концентрации катиона и аниона в водной фазе.

Коэффициент распределения определяют из соотношения

$$D = \frac{[M_n(\text{КЭ})_kA_m]^*}{[M^{m+}]^n}. \quad (2)$$

Подставляя значение *K*<sub>экст</sub> из соотношения (1), получаем

$$D = K_{\text{экст}}[K\mathcal{E}]^k[A^{n-}]^m \quad (3)$$

или

$$\lg D = \lg K_{\text{экст}} + k \lg [K\mathcal{E}] + m \lg [A^{n-}]. \quad (4)$$

Составы краун-содержащих экстракционных систем и полученные для них коэффициенты распределения ионов Cs, Sr, U и Ru приведены в табл. 2.

Зависимость коэффициента распределения металла от концентрации краун-эфира при постоянной концентрации противоиона позволяет определить константу экстракции и состав комплекса краун-эфира с катионами металлов (табл. 3).

Необходимо отметить, что приведенная выше схема экстракции ионов металла макроциклами не учитывает ряд факторов. Переходом соли металла в органическую фазу при отсутствии макроцикла и диссоциацией макроциклического комплекса в органической фазе, как правило, можно пренебречь,<sup>113</sup> однако кислотность раствора является одним из важнейших факторов, определяющих количественные параметры и механизм процесса экстракции. В кислой среде комплексообразование осложняется участием протонированных лигандов.<sup>119, 122, 123</sup> Кроме того, было обнаружено, что ДЦГ-18-К-6 (**12**) эффективно образует комплексы с азотной и пикриновой кислотами, причем из водной в органическую фазу может экстрагироваться до 10 молекул HNO<sub>3</sub> на один макроцикл.<sup>3, 8, 124, 125</sup> Было изучено влияние концентрации азотной и соляной кислот на экстракцию дициклогексанокраун-эфирами стронция,<sup>87, 102–104, 119</sup> урана<sup>105, 107, 114, 126, 127</sup> и плутония.<sup>8, 105, 106, 120</sup> Оказалось, что на эффективность экстракции существенное влияние оказывает природа растворителя, металла, противоиона и т.д. Так, при экстракции Sr<sup>2+</sup> раствором ДЦГ-18-К-6 (**12**) в смеси бутанол–октанол (80 : 20) коэффициент распределения *D*<sub>Sr</sub> зависит от концентрации азотной кислоты и возрастает при увеличении концентрации от 1 до 8 моль·л<sup>-1</sup> (см.<sup>102</sup>). При использовании в качестве растворителей 1,1,2,2-тетрахлорэтана<sup>87</sup> и хлороформа<sup>111</sup> коэффициент распределения Sr<sup>2+</sup> имеет максимальные значения при концентрации HNO<sub>3</sub> 1.25 и 3.0 моль·л<sup>-1</sup> соответственно. Для иона U<sup>6+</sup> *D*<sub>U</sub> увеличивается с увеличением содержания HNO<sub>3</sub> и при концентрации 5–8 моль·л<sup>-1</sup> выходит на плато.<sup>105, 114</sup> Зависимость *D*<sub>Pu</sub> от кислотности раствора имеет максимум, который смещается при изменении концентрации азотной кислоты от 4–5 моль·л<sup>-1</sup> до 3–4 моль·л<sup>-1</sup> с ростом концентрации макроцикла в органической фазе в интервале 0.05–0.2 моль·л<sup>-1</sup> (см.<sup>105, 120</sup>). Полагают,<sup>8, 105</sup> что начальное увеличение экстракции Pu(IV) обусловлено высаливанием металла азотной кислотой. Дальнейшее уменьшение *D*<sub>Pu</sub> с ростом кислотности было объяснено вытеснением металла из органической фазы вследствие взаимодействия лиганды с кислотой.<sup>8</sup> Однако существует и другое объяснение:<sup>105</sup> этот эффект связывают с образованием менее экстрагируемых кислотных комплексов типа H<sub>2</sub>Pu(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub> и H<sub>2</sub>Pu(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>.

Большое влияние на эффективность экстракции оказывает строение краун-эфира, в частности, размер полиэфирного кольца и природа заместителя. Было изучено влияние строения краун-эфира на экстракцию цезия,<sup>118, 128–130</sup> стронция,<sup>47, 87, 103</sup> урана и плутония<sup>8, 105, 131</sup> и других актиноидов.<sup>8</sup> При экстракции ионов щелочных и щелочноземельных металлов краун-эфиры ведут себя в соответствии с концепцией геометрического соответствия размера катиона размеру полости полиэфирного кольца. При этом оптимальными макроциклами для связывания стронция являются 18-К-6 (**20c**) и ДЦГ-18-К-6 (**12**), в то время как дициклогексано- и дibenзозамещенные 21-краун-7 и 24-краун-8 являются селективными лигандами по отношению к катионам цезия.<sup>132, 133</sup> Более сложный характер имеет влияние размера макроцикла на экстрагируемость ионов урана и

Таблица 2. Коэффициенты распределения ионов Cs, Sr, U и Pu в экстракционных системах на основе краун-эфиров.

Краун-эфир	Концентрация краун-эфира, моль·л <sup>-1</sup>	Растворитель	Катион	Кислота	Концентрация, моль·л <sup>-1</sup>	D	Ссылки
ДЦГ-18-К-6 (12)	0.1	Хлороформ	Sr <sup>2+</sup>	HNO <sub>3</sub> <sup>a</sup>	2	720	108
	0.1	н-Гексилбензол	Sr <sup>2+</sup>	HNO <sub>3</sub>	1	2.66	109
	0.1	Октиловый эфир o-нитрофенола	Sr <sup>2+</sup>	HNO <sub>3</sub>	1	1.58	109
	0.1	н-Октанол	Sr <sup>2+</sup>	HNO <sub>3</sub>	4.05	3.31	102
	0.1	1,1,2,2-Тетрахлорэтан	Sr <sup>2+</sup>	HNO <sub>3</sub>	3	7.8	110
см. <sup>b</sup>	0.05	1,1,2,2-Тетрахлорэтан	Sr <sup>2+</sup>	HNO <sub>3</sub>	1.5	24.4	111
см. <sup>b</sup>	0.05	Дихлорэтан	Sr <sup>2+</sup>	HNO <sub>3</sub>	2.0	8.7	111
см. <sup>b</sup>	0.05	Нитробензол	Sr <sup>2+</sup>	HNO <sub>3</sub>	2.0	2.6	111
см. <sup>c</sup>	0.014	1,1,2,2-Тетрахлорэтан	Sr <sup>2+</sup>	HNO <sub>3</sub>	1.0	8.7	87
см. <sup>c</sup>	0.05	Хлороформ	Sr <sup>2+</sup>	Пикриновая	0.01	1000	47
см. <sup>b</sup>	0.1	Хлороформ	Sr <sup>2+</sup>	HNO <sub>3</sub>	3.0	62.3	112
см. <sup>b</sup>	0.1	Нитробензол	Sr <sup>2+</sup>	HNO <sub>3</sub>	3.0	45.7	112
см. <sup>c</sup>	0.2	Толуол	Pu <sup>4+</sup>	HNO <sub>3</sub>	3.0	64.28	105
см. <sup>c</sup>	0.2	Бензонитрил	Pu <sup>4+</sup>	HNO <sub>3</sub>	3.0	48.41	105
см. <sup>c</sup>	0.2	o-Дихлорбензол	Pu <sup>4+</sup>	HNO <sub>3</sub>	3.0	18.04	105
см. <sup>c</sup>	0.2	Дихлорметан	Pu <sup>4+</sup>	HNO <sub>3</sub>	3.0	17.93	105
см. <sup>c</sup>	0.2	1,2-Дихлорэтан	Pu <sup>4+</sup>	HNO <sub>3</sub>	3.0	17.78	105
см. <sup>c</sup>	0.2	Бензол	Pu <sup>4+</sup>	HNO <sub>3</sub>	3.0	14.84	105
см. <sup>c</sup>	0.2	Хлороформ	Pu <sup>4+</sup>	HNO <sub>3</sub>	3.0	6.92	105
см. <sup>c</sup>	0.2	Ксиол	Pu <sup>4+</sup>	HNO <sub>3</sub>	3.0	0.72	105
см. <sup>c</sup>	0.1	Толуол	Pu <sup>4+</sup>	HNO <sub>3</sub>	5.0	13	106
см. <sup>c</sup>	0.1	1,2-Дихлорэтан	Pu <sup>4+</sup>	HNO <sub>3</sub>	4.0	>10	8
см. <sup>c</sup>	0.1	Бензол	U <sup>6+</sup>	Пикриновая	0.04	0.142	113
см. <sup>c</sup>	0.1	1,2-Дихлорэтан	U <sup>6+</sup>	Пикриновая	0.04	0.237	113
см. <sup>b</sup>	0.1	Хлороформ	U <sup>6+</sup>	HNO <sub>3</sub>	5.0	1.27	114
см. <sup>b</sup>	0.2	Толуол	U <sup>6+</sup>	HNO <sub>3</sub>	7.2	0.52	107
см. <sup>b</sup>	0.537	Бензонитрил	Pu <sup>4+</sup>	HNO <sub>3</sub>	4.5	98	86
см. <sup>b</sup>	0.537	Бензонитрил	U <sup>6+</sup>	HNO <sub>3</sub>	4.5	5.6	86
ДТБДЦГ-18-К-6 (2)	0.1	н-Октанол	Sr <sup>2+</sup>	HNO <sub>3</sub>	4.05	15.8	102
	0.1	н-Гексилбензол	Sr <sup>2+</sup>	HNO <sub>3</sub>	1	1.99	109
	0.1	Октиловый эфир o-нитрофенола	Sr <sup>2+</sup>	HNO <sub>3</sub>	1	0.25	109
18-К-6 (20c)	0.1	1,2-Дихлорэтан	Pu <sup>4+</sup>	HNO <sub>3</sub>	8.0	~10	8
	0.1	Бензол	U <sup>6+</sup>	Пикриновая	0.04	0.028	113
	0.1	1,2-Дихлорэтан	U <sup>6+</sup>	Пикриновая	0.04	0.533	113
	0.11	Хлороформ	U <sup>6+</sup>	Пикриновая <sup>d</sup>	0.092	115	
	0.1	Хлороформ	U <sup>6+</sup>	HNO <sub>3</sub>	7.0	0.16	114
	0.15	Хлороформ	Sr <sup>2+</sup>	HNO <sub>3</sub>	10.0	0.63	103
ДБ-21-К-7 (16)	0.1	Хлороформ	Sr <sup>2+</sup>	HNO <sub>3</sub>	2.0	0.035	112
Б-15-К-5 (21b)	0.11	Хлороформ	U <sup>6+</sup>	Пикриновая <sup>d</sup>	0.116	115	
ДЦГ-24-К-8 (14)	0.1	Хлороформ	U <sup>6+</sup>	HNO <sub>3</sub>	7.0	1.62	114
4-Метилбензо-15-краун-5	0.1	Бензол	U <sup>6+</sup>	Пикриновая	0.04	0.204	113
	0.1	1,2-Дихлорэтан	U <sup>6+</sup>	Пикриновая	0.04	0.146	113
трет-Бутилбензо-21-краун-7 или (н-децилбензо-21-краун-7	0.1	н-Гексилбензол	Cs <sup>+</sup>	HNO <sub>3</sub>	1	0.1	116
Дибензо-21-краун-7	0.025	1,2-Дихлорэтан	Cs <sup>+</sup>	см. <sup>e</sup>		9·10 <sup>-3</sup>	117
Трибензо-21-краун-7	0.025	1,2-Дихлорэтан	Cs <sup>+</sup>	см. <sup>e</sup>		2·10 <sup>-3</sup>	117
Дибензо-24-краун-8	0.025	1,2-Дихлорэтан	Cs <sup>+</sup>	см. <sup>e</sup>		3·10 <sup>-3</sup>	117
Трибензо-24-краун-8	0.025	1,2-Дихлорэтан	Cs <sup>+</sup>	см. <sup>e</sup>		6·10 <sup>-3</sup>	117
Тетрабензо-24-краун-8	0.025	1,2-Дихлорэтан	Cs <sup>+</sup>	см. <sup>e</sup>		2·10 <sup>-2</sup>	117
Дибензо-24-краун-8 (17)	0.01	Хлороформ	Cs <sup>+</sup>	Пикриновая	0.01	∞	118
	0.01	Дихлорметан	Cs <sup>+</sup>	Пикриновая	0.01	∞	118
	0.01	1,2-Дихлорэтан	Cs <sup>+</sup>	Пикриновая	0.01	∞	118
	0.01	Нитробензол	Cs <sup>+</sup>	Пикриновая	0.01	∞	118
Ди(трет-бутилбензо)-21-краун-7	0.01	o-Ксиол	Cs <sup>+</sup>	см. <sup>f</sup>		2.17·10 <sup>-4</sup>	93
	0.01	1,2-Дихлорбензол	Cs <sup>+</sup>	см. <sup>f</sup>		1.12·10 <sup>-3</sup>	93
	0.01	1,2-Дихлорэтан	Cs <sup>+</sup>	см. <sup>f</sup>		4.62·10 <sup>-3</sup>	93
	0.01	Нитробензол	Cs <sup>+</sup>	см. <sup>f</sup>		1.64·10 <sup>-2</sup>	93

<sup>a</sup> Добавлена 5 М HCl; <sup>b</sup> смеси изомеров; <sup>c</sup> смесь изомеров; <sup>d</sup> pH = 3; <sup>e</sup> нейтральная среда; <sup>f</sup> щелочная среда, [OH<sup>-</sup>] = 1.75 моль·л<sup>-1</sup>.

**Таблица 3.** Состав комплексов краун-эфиров с катионами металлов.

Катион	Краун-эфир	Соотношение компонентов в комплексе	Ссылки
$\text{Sr}^{2+}$	18-К-6 (20c)	1:1	103
	ДЦГ-18-К-6 (12)	1:2	102, 119
$\text{Pu}^{4+}$	ДЦГ-18-К-6 (12)	1:2	3, 105, 120
	15-К-5 (20b)	1:3	121
$\text{U}^{4+}$	Б-15-К-5 (21b)	1:2	114
	18-К-6 (20c)	1:1	114
	ДЦГ-18-К-6 (12)	1:1	105

плутония. Оказалось, что экстракционная способность краун-эфиров в толуоле<sup>105</sup> или хлороформе<sup>114</sup> по отношению к  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$  в среде азотной кислоты в зависимости от размера макроцикла изменяется симбатно в ряду ДЦГ-18-К-6 (12) > ДБ-24-К-8 (17) > ДБ-18-К-6 (15) >> Б-15-К-5 (21b).

В то же время при экстракции краун-эфирами в дихлорэтане ионов  $\text{U}^{6+}$  и  $\text{Pu}^{4+}$  в среде азотной кислоты эти ряды не совпадают. Для  $\text{U}^{6+}$  экстракционная способность уменьшается в последовательности ДЦГ-18-К-6 (12) > ДЦГ-24-К-8 (14) > ДБ-24-К-8 (17) > ДБ-18-К-6 (15) > 15-К-5 (20b) > > 18-К-6 (20c), а для  $\text{Pu}^{4+}$  — в последовательности ДЦГ-24-К-8 (14) ≈ ДЦГ-18-К-6 (12) > 15-К-5 (20b) > 18-К-6 (20c) > ДБ-24-К-8 (17) > ДБ-18-К-6 (15).<sup>3</sup>

При экстракции уранил-иона из растворов пикриновой кислоты увеличение размера полости макроцикла приводит к уменьшению  $D_{\text{UO}_2^{2+}}$  в ряду Б-15-К-5 (21b) > 18-К-6 (20c) > > ДБ-18-К-6 (15) >> ДБ-24-К-8 (17).<sup>115</sup>

Показано,<sup>134, 135</sup> что нейтральные неорганические комплексы урана и плутония связаны с макроциклом посредством водородных связей через координированные молекулы воды. Такие особенности структуры комплексов урана и плутония с краун-эфирами могут быть одной из причин отсутствия принципа геометрического соответствия в данном случае.

## 6. Методы увеличения эффективности экстракции и нетрадиционные экстракционные системы

Основные способы увеличения коэффициентов распределения в экстракционных системах на основе краун-эфиров следующие: введение дополнительного экстрагента с целью получения эффекта синергизма экстракции; добавление в водную фазу комплексообразующего реагента (этилендиаминтетраусусной кислоты (ЭДТУ), ацетилацетона и т.п.); добавление в водную фазу полярного, смещающегося с водой растворителя (ацетонитрила, пропиленкарбоната, диоксана и т.п.); экстракция с помощью краун-эфиров растворенных в жидким  $\text{CO}_2$ ; использование в качестве экстракционной системы двухфазных водных систем.

Под синергизмом экстракции понимают объединенное действие двух экстрагентов, при котором достигаются коэффициенты распределения, превышающие коэффициенты распределения компонентов, используемых по отдельности. Были разработаны системы с участием краун-эфиров и изучены синергетические эффекты при экстракции ионов кобальта,<sup>136</sup> марганца,<sup>137–139</sup> палладия,<sup>140</sup> урана(VI),<sup>141</sup> лантаноидов и актиноидов,<sup>142–149</sup> стронция и бария,<sup>150–153</sup> цезия,<sup>25</sup> радия.<sup>154, 155</sup> К сожалению, в работах по синергизму основное внимание уделяют количественным параметрам процесса экстракции (расчету констант экстракции и коэффициентов распределения), а причины этого эффекта и его механизм обсуждаются редко. Исключение составляют работы<sup>128, 148</sup>, в которых исследовано влияние структуры макроцикла на синергизм экстракции. При экстракции лантаноидов и актиноидов, имеющих высокие координационные числа, причина синергизма, по-видимому, заключается в

замещении молекул координационной воды первым экстрагентом, вследствие чего перенос аддукта со вторым экстрагентом в органическую фазу облегчается.

В ряде случаев удается существенно повысить коэффициенты распределения путем добавления в экстракционную систему смещающегося с водой полярного органического растворителя. Было показано,<sup>106, 107, 156</sup> что менее полярные по сравнению с водой органические растворители (ацетонитрил, пропиленкарбонат) благоприятствуют образованию нейтральных комплексов, например  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  или  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$  с краун-эфирами, что резко увеличивает экстракцию.

Сравнительно недавно (см.<sup>157</sup>) при экстракции с использованием краун-эфиров стали применять в качестве растворителя жидкий  $\text{CO}_2$ . Основное достоинство этого способа заключается в существенном уменьшении количества жидких отходов, содержащих, как правило, токсичные органические растворители. Кроме того, высокая диффузионная способность и низкая вязкость жидкого  $\text{CO}_2$  позволяют проводить экстракцию растворенного вещества прямо из твердой фазы (например, из образцов грунта, почвы, песка и т.д.). В недавно опубликованном обзоре<sup>157</sup> рассмотрено влияние растворимости лиганда и комплекса металла в  $\text{CO}_2$ , рН водной фазы, температуры и давления, химической природы соединений металла и др. на эффективность экстракции. Интересная особенность этого метода экстракции заключается в возможности разделения соединений металла в органической и неорганической формах путем выбора соответствующего лиганда.

Двухфазные водные экстракционные системы представляют собой разделяющиеся на несмещающиеся фазы смеси водорастворимых полимеров, неорганических солей и экстрагентов.<sup>158–160</sup> Преимущества этих систем заключаются в использовании недорогих, нетоксичных и легко доступных водорастворимых полимеров, в возможности применения новых растворимых в воде комплексообразователей, что особенно привлекательно в случае дициклогексано- и незамещенных краун-эфиров. Описано<sup>135, 160</sup> использование водорастворимых 15-К-5 (20b) и 18-К-6 (20c) в качестве экстрагентов для экстракции катионов металлов I и II групп,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$  и  $\text{Am}^{3+}$  в водной двухфазной системе, содержащей полиэтиленгликоль (ПЭГ-2000) и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Коэффициент распределения  $\text{UO}_2^{2+}$ , превышающий единицу, получен при достаточно высокой концентрации 18-К-6 (20c) (1.25 моль·л<sup>-1</sup>).<sup>135</sup>

## 2. Использование краун-эфиров в радиохимическом анализе

### а. Определение содержания радионуклидов в воде, почве и биологических материалах

Изотопы урана, плутония и образующиеся в результате их деления радионуклиды  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  чрезвычайно токсичны. В связи с этим большое значение имеет определение концентрации этих радионуклидов в различных природных образцах, которые могут поступать в организмы людей и животных. Проведение анализа осложняется присутствием огромного количества мешающих элементов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и т.д.).

Изотоп  $^{90}\text{Sr}$  с биологической точки зрения является одним из наиболее опасных продуктов деления, так как он способен замещать кальций в костях и при этом имеет длительный период полураспада. К настоящему времени разработано множество методов определения содержания  $^{90}\text{Sr}$  в воде, почве и биологических образцах. К ним относится осаждение,<sup>161</sup> жидкостная экстракция,<sup>162</sup> ионный обмен,<sup>163–165</sup> тонкослойная хроматография<sup>166</sup> и др. Все эти методы имеют серьезные недостатки, которые препятствуют их широкому использованию. Так, в случае выброса радио-

нуклидов в окружающую среду в результате аварии на атомной электростанции или происшествий, связанных с испытанием и производством ядерного оружия, необходим быстрый, простой и эффективный метод. Однако большинство упомянутых выше методов характеризуются длительным временем анализа.<sup>167</sup> Использование макроциклических соединений позволяет значительно упростить процедуру анализа.

На основе сорбента Sr-Spec<sup>21,22</sup> удалось разработать ряд конкурентоспособных методов определения стронция на фоне большого количества катионов, не представляющих биологической опасности. Был предложен экстракционно-хроматографический метод определения содержания радиоактивного стронция в почве, траве, молоке и костях животных.<sup>168</sup> Из анализируемого образца получают фильтрат, из него осаждают стронций в виде оксалата, осадок растворяют в 3 М HNO<sub>3</sub> и полученный раствор пропускают через колонку с сорбентом Sr-Spec. Селективно сорбированный стронций вымывают и анализируют. Описан<sup>169</sup> метод определения до 80% радиоактивного стронция в почве. Метод заключается в отделении от калия, сорбции Sr на сорбенте Sr-Spec и последующем оксалатном осаждении Sr. Сорбент Sr-Spec использован<sup>170</sup> для быстрого метода определения содержания <sup>90</sup>Sr в азотникислых радиоактивных отходах в присутствии радионуклидов Am, Cd, Co, Ce, Sn, Cs и Y с факторами разделения > 99%. На основе сорбента Sr-Spec был предложен непрерывный автоматизированный метод анализа <sup>90</sup>Sr (см.<sup>171</sup>) и процедура определения <sup>90</sup>Sr в воде и осадочных породах.<sup>172</sup> В этом случае после выделения стронция на колонке, заполненной Sr-Spec, <sup>90</sup>Y(<sup>90</sup>Sr) определяют методом жидкостной сцинцилляции.<sup>172</sup>

Проведено сравнение сорбционной способности по отношению к Sr двух краунсодержащих сорбентов на основе ДЦГ-18-К-6 (12), синтезированных различными способами, и предложен способ определения содержания стронция в природных водах.<sup>173</sup> Один сорбент (ТВЭКС) получали введением краун-эфира в матрицу сополимера стирола с дивинилбензолом в процессе синтеза полимера, а второй (импрегнат) — пропиткой тем же краун-эфиром макропористого сополимера стирола и дивинилбензола. На пористом полимерном сорбенте были получены более высокие коэффициенты распределения  $D_{Sr}$ .

Описаны<sup>45, 174, 175</sup> экстракционно-хроматографический и экстракционный методы быстрого определения содержания радиоактивного стронция в воде, почве и продуктах сельскохозяйственного производства. В качестве сорбента использован импрегнат, содержащий 10%-ный раствор ДЦГ-18-К-6 (12),<sup>45</sup> а экстракционная система представляла собой 10%-ный раствор краун-эфира 12 в хлороформе.<sup>174, 175</sup> Процедура анализа заключалась в сушке образца, прокаливании при 500–600°C в течение нескольких часов, последующей обработке золы HNO<sub>3</sub> или HCl. Затем раствор пропускали через сорбционную колонку для связывания стронция или проводили экстракцию, выделяли Sr и измеряли его  $\beta$ -активность. В этом способе после предварительной подготовки образца на проведение анализа требовалось не более 30–50 мин, причем химический выход составлял > 95%, а чистота — > 98%.<sup>45</sup>

Разработан<sup>176</sup> быстрый метод определения содержания Sr в молоке. Молоко обрабатывают хелатообразующей смолой, Sr вымывают из смолы разбавленной азотной кислотой, проводят отделение его от Ca экстракцией элюата раствором ДЦГ-18-К-6 (12) в хлороформе, затем Sr переносят в водный раствор и удаляют из него Ba экстракцией раствором 21-К-7 в дихлорметане. Реализация схемы анализа требует около 3 ч; при этом удаляется > 90 % стронция.

Осуществлены разделение и концентрирование ряда радионуклидов, основанные на соосаждении ионов металлов из 1 М раствора HNO<sub>3</sub> вольфрамокремниевой кислотой (H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·2H<sub>2</sub>O) в присутствии 15-К-5 (20b) и 18-К-6

(20c).<sup>177–180</sup> Селективность разделения радионуклидов зависит от соотношения констант устойчивости комплекса краун-эфира с катионами металлов, присутствующими в растворе. Методом осаждения были отделены и сконцентрированы: Sr в присутствии Ca;<sup>179</sup> Pb в присутствии Ca, Sr и Ba;<sup>178</sup> Ra в присутствии Ca и Sr.<sup>177</sup> Метод соосаждения позволяет оценить константу устойчивости комплекса радионуклида с краун-эфиром даже при очень малом содержании радионуклида в растворе.<sup>177</sup>

Разработан<sup>181</sup> метод определения содержания катионов щелочных и щелочноземельных металлов в образцах природных вод с помощью ионной хроматографии с кондуктометрическим детектором. В качестве ионообменного материала использован немодифицированный силикагель, а элюент представлял собой смесь 0.001 моль щавелевой кислоты и 0.003 моль 18-К-6 (20c).

Предложен<sup>182</sup> метод определения <sup>210</sup>Pb и <sup>210</sup>Po в осадочных породах, глине и биологических образцах. Процедура анализа включает четыре стадии: разложение образца, соосаждение изотопов <sup>210</sup>Pb и <sup>210</sup>Po при обработке CuS, разделение изотопов на колонке со смолой Sr-Spec и определение концентрации <sup>210</sup>Po и <sup>210</sup>Pb.

Синтезированы и привиты на силикагель<sup>92</sup> каликс[4]-аренкраун-6 и каликс[4]арен-краун-5, содержащие две аллильные группы. Соотношение макроциклического силикагель = 1 : 10 (по весу). Полученные сорбенты успешно применены для хроматографического отделения катионов Cs<sup>+</sup> от ионов других щелочных металлов.

Предложен<sup>183</sup> хроматографический способ определения бария в различных минералах. В качестве сорбента использован сополимер ДБ-18-К-6 (15) с формальдегидом. Сорбированный барий вымывали 1 М уксусной кислотой и определяли спектрофотометрическим методом с помощью сульфоназо III. Емкость по барнию равна 1.475 ммоль·г<sup>-1</sup>. Этот способ позволяет отделять барий от свинца, тория, урана, цезия, церия и молибдена. Воспроизводимость процедуры составляет ±2%.

Описано<sup>126, 127</sup> применение экстракции и колоночной хроматографии для определения содержания урана в геологических образцах и костях животных. В качестве экстрагентов были использованы дифенозамещенные краун-эфиры, а в качестве сорбента — сополимер ДБ-18-К-6 (15) с формальдегидом с емкостью 2.5 ммоль·г<sup>-1</sup>. Оба метода отличаются простотой, быстротой и хорошей воспроизводимостью и позволяют отделять уран от продуктов ядерного распада.

## 6. Разделение изотопов

В последние годы в области разделения изотопов металлов экстракционными и сорбционными системами на основе краун-эфиров наметился значительный прогресс. В вышедшей почти 15 лет назад монографии Хираока<sup>184</sup> процитирована лишь одна работа, в которой описан метод разделения изотопов кальция с помощью краун-эфиров. В обзоре<sup>185</sup>, опубликованном в 1996 г., обобщены результаты более сорока подобных работ, приведены примеры краунсодержащих систем для разделения изотопов водорода, лития, натрия, калия, кальция, стронция, бария, цинка, церия и урана. Недавно было сообщено<sup>186</sup> о применении полимерной смолы на основе азакраун-эфира для разделения изотопов лития. Известны методы экстракционного разделения изотопов калия с помощью ДЦГ-18-К-6 (12)<sup>187</sup> и хроматографического обогащения изотопов кальция с помощью 18-К-6 (20c), привитого к макропористому твердому носителю.<sup>188, 189</sup> Обнаружено, что при экстракции краун-эфирами изотопов цинка,<sup>190, 191</sup> магния,<sup>192</sup> самария,<sup>193</sup> стронция<sup>194</sup> существует аномальный изотопный эффект для изотопов с четными и нечетными массовыми числами.

Важным и интересным направлением является разработка методов отделения дочернего изотопа <sup>90</sup>Y от материн-

ского изотопа  $^{90}\text{Sr}$ . Изотоп  $^{90}\text{Y}$  нашел широкое применение в биологии и радиотерапии, благодаря короткому периоду полураспада (64 ч) и стабильности дочернего изотопа  $^{90}\text{Zr}$ . С точки зрения клинического использования  $^{90}\text{Y}$  особенно важной является его очистка от изотопа  $^{90}\text{Sr}$ . Оказалось, что для решения данной задачи можно с успехом применить некоторые краун-эфиры. Так, методом жидкостной экстракции с использованием бензокраун-эфиров, имеющих карбоксильный заместитель в полиэфирном кольце, был получен  $^{90}\text{Y}$  с чистотой  $> 99.9\%$ .<sup>195</sup> Изучение экстракции катионов стронция и иттрия растворами ДЦГ-18-К-6 (12), 18-К-6 (20с), Б-15-К-5 (21b) и ДБ-18-К-6 (15) в хлороформе показало, что для разделения этих изотопов наиболее эффективен ДЦГ-18-К-6 (12).<sup>196</sup> Метод разделения отличается простотой. Разделение проходит с количественным выходом при чистоте 99.9%. Осуществлено хроматографическое разделение  $^{90}\text{Y}$  и  $^{90}\text{Sr}$  на бумаге, импрегнированной карбоксизамещенными бензокраун-эфирами,<sup>197</sup> и на колонке, содержащей полимерную смолу, полученную конденсацией дифенозамещенных краун-эфиров с формальдегидом.<sup>198</sup> Предложен<sup>42</sup> способ экстракционно-хроматографического отделения  $^{90}\text{Y}$  от  $^{90}\text{Sr}$  с помощью сорбента, представляющего собой ДЦГ-18-К-6 (12), нанесенный на силикагель. Описан<sup>199</sup> метод определения содержания стронция и отделения от стронция дочернего изотопа  $\text{Y}^{3+}$  тонкослойной хроматографией на  $\text{SiO}_2$  с нанесенным ДЦГ-18-К-6 (12).

## V. Заключение

Краун-эфиры обладают высокой селективностью и эффективностью комплексообразования, радиационной устойчивостью и рядом других достоинств. Прогресс в развитии химии макроциклических полиэфиров позволил разработать методы анализа содержания высокотоксичных радионуклидов в различных минеральных и биологических образцах, а также ряд перспективных процессов переработки ядерного горючего, радиоактивных отходов. Одним из новых направлений использования краун-эфиров в радиохимии является экстракция с помощью жидкого  $\text{CO}_2$ .

При облучении как свободных краун-эфиров, так и экстракционных систем на их основе, основным процессом радиолиза является разрыв макроцикла, однако радиационно-химический выход разрыва кольца при поглощенных дозах, соответствующих реальным условиям, является незначительным.

Однако при исследовании радиационной химии краун-эфиров и разработке методов их иммобилизации на носителях есть нерешенные проблемы. Так, детали механизма радиолиза краун-эфиров практически не изучены, отсутствует информация о структуре и превращениях первичных продуктов. Практически не исследована радиационная химия каликсаренкраун-эфиров.

Достигнуты определенные успехи в синтезе импрегнатов на основе дициклогексанозамещенных краун-эфиров. На основе сорбента Sr-Spec разработан ряд процедур для аналитического определения стронция, свинца, полония и др. К сожалению, высокая растворимость незамещенных краун-эфиров в воде, по-видимому, не позволит создать импрегнат на их основе без модификации полиэфирного кольца краун-эфира гидрофобными группами. Разработанные к настоящему времени методы химической иммобилизации дициклогексано- и незамещенных краун-эфиров, как правило, основаны на реакциях конденсации макроциклов, содержащих реакционноспособные группы. Эти методы сложны, многостадийны и требуют длительного времени, поэтому нуждаются в усовершенствовании. В этой связи представляет интерес использование методов радиационно-химического синтеза, которые позволяют селективно в одну

стадию создавать активные центры в полиэфирном кольце и проводить их присоединение к реакционноспособным группам носителя или мономера.

## Литература

1. W.S.Fyfe. *Eng. Geol.*, **52**, 159 (1999)
2. B.F.Myasoedov, E.G.Drozhko. *J. Alloys Compd.*, **271-273**, 216 (1998)
3. В.В.Якшин, Е.А.Филиппов, В.А.Белов, Г.Г.Архипова, В.М.Абашкин, Б.Н.Ласкорин. *Докл. АН СССР*, **241**, 159 (1978)
4. R.M.Izatt, J.S.Bradshaw, S.A.Nielsen, J.D.Lamb, J.J.Christensen, D.Sen. *Chem. Rev.*, **85**, 271 (1985)
5. R.M.Izatt, K.Pawlak, J.S.Bradshaw, R.L.Bruening. *Chem. Rev.*, **91**, 1721 (1991)
6. A.A.Gakh, B.G.Sumpter, D.W.Noid, R.A.Sachleben, B.A.Moyer. *J. Incl. Phen. Mol. Recogn. Chem.*, **27**, 201 (1997)
7. W.J.McDowell. *Sep. Sci. Technol.*, **23**, 1251 (1988)
8. А.М.Розен, З.И.Николотова, Н.А.Карташева, Н.Г.Лукьяненко, А.В.Богатский. *Докл. АН СССР*, **263**, 1165 (1982)
9. B.S.Mohite, C.D.Jadage, S.R.Pratar. *Analyst*, **115**, 1367 (1990)
10. K.Li, L.P.Ferrari, C.Brown, H.D.H.Stover. *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 391 (1994)
11. A.Favre-Reguillon, N.Dumont, B.Dunjic, M.Lemaire. *Tetrahedron*, **53**, 1343 (1997)
12. Е.И.Григорьев, С.В.Нестеров, Л.И.Трахтенберг. *Журн. физ. химии*, **69**, 1735 (1995)
13. В.А.Барабанов, С.Л.Давыдова. *Высокомол. соединения*, **24A**, 899 (1982)
14. Ю.А.Золотов, Н.М.Кузьмин. *Макроциклические соединения в аналитической химии*. Наука, Москва, 1993
15. U.Tunca, Y.Yagci. *Progr. Polym. Sci.*, **19**, 233 (1994)
16. V.Le Berre, L.Angely, N.Simonet-Gueguen, J.Simonet. *J. Electroanal. Chem.*, **206**, 115 (1986)
17. J.Simonet, J.Raultberthelot. *Progr. Solid State Chem.*, **21**, 1 (1991)
18. C.Belloncle, B.Fabre, P.Cauliez, J.Simonet. *Synth. Met.*, **93**, 115 (1998)
19. B.Fabre, J.Simonet. *Coord. Chem. Rev.*, **178-180**, 1211 (1998)
20. G.Zirnhelt, M.J.F.Leroy, J.P.Brunette, Y.Frere, Ph.Gramain. *Sep. Sci. Technol.*, **28**, 2419 (1993)
21. E.Ph.Horwitz, M.L.Dietz, R.Chiarizia. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic.*, **161**, 575 (1992)
22. E.P.Horwitz, M.L.Dietz, D.E.Fisher. *Anal. Chem.*, **63**, 522 (1991)
23. В.В.Якшин, Н.А.Царенко, Н.Г.Жукова, Б.Н.Ласкорин. *Докл. АН*, **326**, 650 (1992)
24. А. с. 1689377 СССР; *Бюл. изобрет.*, (41), 87 (1991)
25. W.J.McDowell, G.N.Case, J.A.McDonough, R.A.Bartsch. *Anal. Chem.*, **64**, 3013 (1992)
26. S.V.Nesterov, S.Küçükkyavuz, A.M.Önal. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **240**, 953 (1999)
27. S.V.Nesterov, S.Küçükkyavuz, A.M.Önal. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **242**, 91 (1999)
28. B.P.S.Chauhan, P.Boudjouk. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 4123 (1999)
29. В.В.Якшин, Н.А.Царенко, Н.Г.Жукова, Б.Н.Ласкорин. *Докл. АН*, **325**, 1190 (1992)
30. В.В.Якшин, Н.А.Царенко, Н.Г.Жукова, Б.Н.Ласкорин. *Докл. АН*, **329**, 59 (1993)
31. А.Г.Дедов, Л.Э.Цхай, Э.А.Караханов, В.И.Кальченко, О.А.Алексюк, Л.Н.Марковский. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **33**, 171 (1992)
32. М.Курманалиев, Е.Е.Ергожин, А.А.Калмуратова, Ф.Б.Бижанов. *Докл. АН*, **323**, 1109 (1992)
33. H.W.Watanabe, T.Iijima, W.Fukuda, M.Tomoi. *React. Funct. Polym.*, **37**, 101 (1998)
34. H.Gibson, P.T.Engen, S.-H.Lee. *Polymer*, **40**, 1823 (1999)
35. В.В.Якшин, А.Р.Коригодский, О.М.Вилкова, В.В.Киреев, Н.Н.Санина. *Координат. химия*, **23**, 477 (1997)
36. В.В.Якшин, Н.А.Царенко, Н.Г.Жукова, Б.Н.Ласкорин. *Докл. АН*, **325**, 748 (1992)
37. В.В.Якшин, О.М.Вилкова, Н.А.Царенко, Б.Н.Ласкорин. *Докл. АН*, **324**, 144 (1992)

38. В.В.Якшин, Н.А.Царенко, Б.Н.Ласкорин. *Докл. АН*, **325**, 970 (1992)
39. В.В.Якшин, О.М.Вилкова, Н.А.Царенко. *Журн. аналит. химии*, **48**, 184 (1993)
40. В.В.Якшин, О.М.Вилкова, Н.А.Царенко, Б.Н.Ласкорин. *Докл. АН*, **323**, 334 (1992)
41. В.В.Якшин, О.М.Вилкова, Н.А.Царенко, Н.Г.Жукова, Б.Н.Ласкорин. *Координат. химия*, **19**, 492 (1993)
42. J.T.Chuang, J.G.Lo. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Artic.*, **204**, 83 (1996)
43. E.P.Horwitz, R.Chiarizia, M.L.Dietz. *Solv. Extr. Ion Exch.*, **10**, 313 (1992)
44. R.Chiarizia, E.P.Horwitz, M.L.Dietz. *Solv. Extr. Ion Exch.*, **10**, 337 (1992)
45. N.Yu.Kremlyakova. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Artic.*, **170**, 189 (1993)
46. А.Ю.Назаренко, С.А.Зайцев, В.В.Сухан. *Изв. вузов., Химия и хим. технология*, **36** (5), 38 (1993)
47. L.Matel, T.Bilbao. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Lett.*, **137**, 183 (1989)
48. V.M.Abashkin, D.W.Wester, J.A.Campbell, K.E.Grant. *Radiat. Phys. Chem.*, **48**, 463 (1996)
49. *Химия комплексов гостин-хозяин, синтез, структуры и применения*. (Под. ред. Ф.Фергле, Э.Вебера). Мир, Москва, 1988
50. M.Draye, A.Favre-Reguillon, J.Foos, A.Guy, M.Lemaire. *Radiochim. Acta*, **78**, 105 (1997)
51. M.Draye, A.Favre-Reguillon, R.Chomel, R.Faure, A.Guy, J.Foos, M.Lemaire. *Bull. Soc. Chem. Fr.*, **133**, 183 (1996)
52. Т.Г.Мясоедова, А.В.Пономарев, П.А.Загорец, Е.А.Филиппов. *Химия высоких энергий*, **18**, 110 (1984)
53. Т.Г.Мясоедова, П.А.Загорец. *Химия высоких энергий*, **20**, 436 (1986)
54. E.J.Langrock, H.Langguth, B.Plisch. *ZFI-Mitte*, **98**, 548 (1984)
55. H.Langguth, E.J.Langrock. *Isotopenpraxis*, **21**, 211 (1985)
56. S.V.Zatonsky, O.V.Povolotskaya. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Lett.*, **117**, 361 (1987)
57. J.H.Baxendale, M.A.J.Rodgers. *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 2004 (1967)
58. Е.И.Григорьев, Т.Г.Мясоедова, С.В.Нестеров, Л.И.Трахтенберг. *Химия высоких энергий*, **21**, 437 (1987)
59. Е.И.Григорьев, С.В.Нестеров. *Химия высоких энергий*, **26**, 483 (1992)
60. Б.Г.Ершов, А.Ф.Селиверстов, Н.Л.Сухов, А.В.Гордеев. *Химия высоких энергий*, **21**, 119 (1987)
61. А.Ф.Селиверстов, Б.Г.Ершов. *Химия высоких энергий*, **22**, 203 (1988)
62. В.В.Махлячук, С.В.Затонский. *Успехи химии*, **61**, 883 (1992)
63. J.Kuruc, F.Sersen. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Lett.*, **145**, 197 (1990)
64. J.Kuruc, V.E.Zubarev, L.T.Bugaenko. *Chem. Listy*, **91**, 775 (1997)
65. J.Kuruc. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Lett.*, **145**, 205 (1990)
66. E.I.Grigor'ev, S.V.Nesterov, P.S.Vorontsov, O.V.Mikhailitsyna, L.I.Trakhtenberg. *Radiat. Phys. Chem.*, **46**, 553 (1995)
67. E.I.Grigor'ev, O.V.Mikhailitsyna, S.V.Nesterov, L.I.Trakhtenberg. *Mendeleev Commun.*, **66** (1994)
68. Е.И.Григорьев, О.В.Михалицына, С.В.Нестеров, Л.И.Трахтенберг. *Химия высоких энергий*, **31**, 18 (1997)
69. O.V.Mikhailitsyna, S.V.Nesterov. In *Proceedings of "RadTech Asia'95" Conference*. Guiline, 1995. Р. 466
70. Е.И.Григорьев, С.В.Нестеров, О.В.Михалицына, Л.И.Трахтенберг, Т.Г.Мясоедова. *Химия высоких энергий*, **26**, 311 (1992)
71. S.V.Nesterov, O.Yu.Panov. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **231**, 87 (1998)
72. S.V.Nesterov. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Lett.*, **230**, 273 (1998)
73. S.Küçükuyavuz, S.V.Nesterov, A.M.Önal. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **230**, 39 (1998)
74. В.К.Милинчук, В.И.Тупиков. *Радиационная стойкость органических материалов. Справочник*. Энергоатомиздат, Москва, 1986. С. 40
75. M.Lemaire, A.Guy, R.Chomel, J.Foos. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1152 (1991)
76. J.P.Shukla, A.Kumar, R.K.Singh. *J. Nucl. Sci. Technol.*, **31**, 1066 (1994)
77. V.Vijayavergiya, A.Mookerjee. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Artic.*, **134**, 39 (1989)
78. L.Matel. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Lett.*, **146**, 85 (1990)
79. Т.Г.Мясоедова, Г.В.Дмитриева. *Химия высоких энергий*, **25**, 244 (1991)
80. M.Draye, R.Chomel, P.Doutreluingne, A.Guy, J.Foos, M.Lemaire. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Lett.*, **175**, 55 (1993)
81. B.A.Moyer, R.A.Leonard, C.Conner, M.Liberatore, P.V.Bonnesen, D.J.Presley, Bruce A.Moyer, G.J.Lumetta. *Sep. Sci. Technol.*, **34**, 1043 (1999)
82. P.V.Bonnesen, D.J.Presley, B.A.Moyer. In *Proceedings of the International Solvent Extraction Conference "ISEC'96"*. (Eds D.C.Shallcross, R.Paimin, L.M.Prvcic). Melbourne, 1996. P. 299
83. P.V.Bonnesen, B.A.Moyer, T.J.Haverlock, V.S.Armstrong, R.A.Sachleben. In *Emerging Technologies in Hazardous Waste Management VI*. (Eds D.W.Tedder, F.G.Pohland). American Academy of Environmental Engineers, Annapolis, 1994. P. 245
84. J.D.Law, D.J.Wood, R.S.Herbst. *Sep. Sci. Technol.*, **32**, 223 (1997)
85. D.J.Wood, J.D.Law. *Sep. Sci. Technol.*, **32**, 241 (1997)
86. V.Guyon, J.Foos, A.Guy, T.Moutarde, R.Chomel, M.Draye, M.Lemaire. *Sep. Sci. Technol.*, **30**, 1961 (1995)
87. E.Blasius, W.Klein, U.Schön. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Artic.*, **89**, 389 (1985)
88. W.W.Schulz, L.A.Bray. *Sep. Sci. Technol.*, **22**, 191 (1987)
89. N.Reynier, J.-F.Dozol, M.Saadioui, Z.Asfari, J.Vicens. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 6461 (1998)
90. Z.Asfari, V.Lamare, J.-F.Dozol, J.Vicens. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 691 (1999)
91. L.Nicod, S.Pellet-Rostaing, F.Chitry, M.Lemaire. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 9443 (1998)
92. G.Arena, A.Casnati, A.Contino, L.Mirone, D.Sciotto, R.Ungaro. *Chem. Commun.*, 2277 (1996)
93. T.J.Haverlock, P.V.Bonnesen, R.A.Sachleben, B.A.Moyer. *Radiochim. Acta*, **76**, 103 (1997)
94. R.Ungaro, A.Casnati, F.Ugozzoli, A.Pochini, J.-F.Dozol, C.Hill, H.Rouquette. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 1506 (1994)
95. M.Saadioui, Z.Asfari, J.Vicens, N.Reynier, J.F.Dozol. *J. Incl. Phen. Molec. Recogn. Chem.*, **28**, 223 (1997)
96. Z.Asfari, P.Thuery, M.Nierlich, J.Vicens. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 499 (1999)
97. Z.Asfari, C.Bressot, J.Vicens, C.Hill, J.-F.Dozol, H.Rouquette, S.Eymard, V.Lamare, B.Tournois. *Anal. Chem.*, **67**, 3133 (1995)
98. C.Perez-Jimenes, L.Escrliche, J.Casabo. *Anal. Chim. Acta*, **371**, 155 (1998)
99. C.Hill, J.F.Dozol, V.Lamare, H.Rouquette, S.Eymard, B.Tournois, J.Vicens, Z.Asfari, C.Bressot, R.Ungaro, A.Casnati. *J. Incl. Phen. Molec. Recogn. Chem.*, **19**, 399 (1994)
100. J.S.Kim, A.Ohki, R.Ueki, T.Ishizuka, T.Shimotashiro, S.Maeda. *Talanta*, **48**, 705 (1999)
101. V.Lamare, C.Bressot, J.F.Dozol, J.Vicens, Z.Asfari, R.Ungaro, A.Casnati. *Sep. Sci. Technol.*, **32**, 175 (1997)
102. A.Kumar, P.K.Mohapatra, P.N.Pathak, V.K.Manchanda. *Talanta*, **45**, 387 (1997)
103. F.A.Shekata. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Artic.*, **185**, 411 (1994)
104. A.Kumar, P.K.Mohapatra, V.K.Manchanda. *Radiochim. Acta*, **85**, 113 (1999)
105. J.P.Shukla, R.K.Singh, A.Kumar. *Radiochim. Acta*, **54**, 73 (1991)
106. J.P.Shukla, A.Kumar, R.K.Singh. *Radiochim. Acta*, **60**, 103 (1993)
107. J.P.Shukla, A.Kumar, R.K.Singh. *Talanta*, **40**, 1261 (1993)
108. В.В.Якшин, О.М.Вилкова, С.А.Котляр. *Докл. АН*, **355**, 214 (1997)
109. J.F.Dozol, J.Casas, A.M.Sastre. *Sep. Sci. Technol.*, **29**, 1999 (1994)
110. Т.Г.Мясоедова, М.Ю.Иконников, А.В.Пономарев, П.А.Загорец, Е.А.Филиппов. *Радиохимия*, **29**, 180 (1987)
111. В.В.Якшин, Б.Ф.Мясоедов, О.М.Вилкова, А.М.Тузова, А.Т.Федорова, И.М.Родионова. *Радиохимия*, **31**(2), 67 (1989)
112. В.В.Якшин, О.М.Вилкова, Б.Н.Ласкорин. *Докл. АН*, **325**, 967 (1992)
113. W.Wenji, C.Bozhong, J.Zhong-Kao, W.Ailing. *J. Radioanal. Chem.*, **76**, 49 (1983)
114. В.В.Якшин, О.М.Вилкова. *Радиохимия*, **34**, 68 (1992)
115. P.K.Mohapatra, V.K.Manchanda. *Talanta*, **47**, 1271 (1998)
116. J.F.Dozol, J.Casas, A.M.Sastre. *Sep. Sci. Technol.*, **30**, 435 (1995)
117. R.A.Sachleben, Y.Deng, B.Moyer. *Sep. Sci. Technol.*, **32**, 275 (1997)
118. R.G.Vibhute, S.M.Khopkar. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Artic.*, **152**, 487 (1991)

119. Е.А.Филиппов, В.В.Якшин, В.М.Абашкин, В.Г.Фоменков, И.С.Серебряков. *Радиохимия*, **24**, 214 (1982)
120. J.P.Shukla, A.Kumar, R.K.Singh. *Sep. Sci. Technol.*, **27**, 447 (1992)
121. A.G.Godbole, N.V.Thakur, R.Swarup, S.K.Patil. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Lett.*, **108**, 89 (1986)
122. Б.Н.Ласкорин, В.В.Якшин. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **30**, 579 (1985)
123. В.В.Якшин, О.М.Вилкова. *Координат. химия*, **22**, 260 (1996)
124. В.В.Якшин, В.М.Абашкин, Н.Г.Жукова, Н.А.Царенко, Б.Н.Ласкорин. *Докл. АН СССР*, **247**, 1398 (1979)
125. M.L.Dietz, A.H.Bond, M.Clapper, J.W.Finch. *Radiochim. Acta*, **85**, 119 (1999)
126. B.S.Mohite, J.M.Patil, D.N.Zambare, U.G.Mali. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 3639 (1993)
127. B.S.Mohite, J.M.Patil, D.N.Zambare. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Artic.*, **170**, 215 (1993)
128. W.J.McDowell, B.A.Moyer, G.N.Case, F.I.Case. *Solv. Extr. Ion Exch.*, **4**, 217 (1986)
129. M.L.Dietz, E.P.Horwitz, M.P.Jensen, S.Rhoads, R.A.Bartsch, A.Palka, J.Krzykawski, J.Nam. *Solv. Extr. Ion Exch.*, **14**, 357 (1996)
130. R.A.Sachleben, Y.Deng, D.R.Bailey, B.A.Moyer. *Solv. Extr. Ion Exch.*, **14**, 995 (1996)
131. Б.Н.Ласкорин, Д.И.Скороваров, Е.А.Филиппов, В.В.Якшин. *Радиохимия*, **27**, 156 (1985)
132. Y.P.Deng, R.A.Sachleben, B.A.Moyer. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **23**, 4215 (1995)
133. B.A.Moyer, Y.P.Deng, Y.F.Sun, R.A.Sachleben, A.K.Batra, R.B.Robinson. *Solv. Extr. Ion Exch.*, **15**, 791 (1997)
134. А.Ю.Цивадзе, А.А.Варнек, В.Е.Хугорский. В кн. *Координат. соединения металлов с краун-эфирами*. Наука, Москва, 1991. С. 81
135. R.D.Rogers, C.B.Bauer, A.H.Bond. *J. Alloys Compd.*, **213/214**, 305 (1994)
136. S.I.El-Dessouky, J.A.Daoud, H.F.Aly. *Radiochim. Acta*, **85**, 79 (1999)
137. B.A.Moyer, L.H.Delmau, G.J.Lumetta, C.F.Baes. *Solv. Extr. Ion Exch.*, **11**, 889 (1993)
138. G.J.Lumetta, B.A.Moyer, P.A.Johnson. *Solv. Extr. Ion Exch.*, **8**, 457 (1990)
139. R.B.Chadwick, W.J.McDowell, C.F.Baes. *Sep. Sci. Technol.*, **23**, 1311 (1988)
140. V.Guyon, A.Guy, J.Foos, R.Chomel, T.Moutarde, G.Lebuzyte, M.Lemaire. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Lett.*, **187**, 19 (1994)
141. P.Thakur, V.Chakravortty, K.C.Dash, T.R.Ramamohan, M.L.P.Reddy. *Radiochim. Acta*, **80**, 155 (1998)
142. Y.Meguro, W.Cheng, H.Imura, Z.Yoshida. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Artic.*, **160**, 435 (1992)
143. F.A.Shehata, S.M.Khalifa, H.F.Aly. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Artic.*, **159**, 353 (1992)
144. V.V.Proyaev, V.V.Romanovskii, I.G.Maslenikov. *Radiochemistry*, **36**, 176 (1994)
145. A.Ramadan, M.Mahmoud, S.M.Khalifa, N.Souka. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Artic.*, **176**, 457 (1993)
146. M.L.P.Reddy, R.L.Varma, T.R.Ramamohan. *Radiochim. Acta*, **80**, 151 (1998)
147. Y.Meguro, Z.Yoshida. *Radiochim. Acta*, **65**, 19 (1994)
148. Y.Meguro, Y.Kitatsuji, T.Kimura, Z.Yoshida. *J. Alloys Compd.*, **271**–**273**, 790 (1998)
149. D.D.Ensor, G.R.McDonald, C.G.Pippin. *Anal. Chem.*, **58**, 1814 (1986)
150. P.Vanura, E.Makrlik. *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **63**, 338 (1998)
151. Z.Valentova, P.Vanura, E.Makrlik. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **224**, 45 (1997)
152. B.A.Moyer, S.A.Bryan, G.N.Case, W.J.McDowell, R.J.Ontko. *Solv. Extr. Ion Exch.*, **4**, 83 (1986)
153. S.A.Bryan, C.F.Baes, G.N.Case, W.J.McDowell, B.A.Moyer. *Solv. Extr. Ion Exch.*, **5**, 717 (1987)
154. R.Chiarizia, E.P.Horwitz, M.L.Dietz, Y.D.Cheng. *React. Funct. Polym.*, **38**, 249 (1998)
155. W.J.McDowell, B.A.Arndsten, G.N.Case. *Solv. Extr. Ion Exch.*, **7**, 377 (1989)
156. M.L.Dietz, E.P.Horwitz, S.Rhoads, R.A.Bartsch, J.Krzykawski. *Solv. Extr. Ion Exch.*, **14**, 1 (1996)
157. C.M.Wai. *J. Chromatogr.*, **785**, 369 (1997)
158. B.F.Myasoedov, N.P.Molochnikova, V.M.Shkinev. *Solv. Extr. Ion Exch.*, **10**, 687 (1992)
159. R.D.Rogers, A.H.Bond, C.B.Bauer. *Sep. Sci. Technol.*, **28**, 1091 (1993)
160. R.D.Rogers, A.H.Bond, C.B.Bauer. *Pure Appl. Chem.*, **65**, 567 (1993)
161. *Measurement of Radionuclides in Food and Environment. Guidebook. (Technical Report Series N 295)*. IAEA, Vienna, 1989. P. 70
162. S.V.Krouglov, A.D.Kurinoy, R.M.Alexakhin. *J. Environ. Radioact.*, **38** (1), 59 (1998)
163. B.В.Милотин, В.М.Гелис, Р.А.Пензин. *Радиохимия*, **35**, 76 (1993)
164. M.Adabbo, D.Caputo, B.de Gennaro, M.Pansini, C.Colella. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **28**, 315 (1999)
165. Z.Granek, I.Eskinja, K.Kosutic, S.Lulic, K.Kvastek. *Anal. Chim. Acta*, **379**, 107 (1999)
166. E.Gattavecchia, D.Tonelli. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Artic.*, **152**, 391 (1991)
167. J.D.Lamb, R.R.Nordmeyer, P.A.Drake, M.P.Elder, R.W.Miles. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **134**, 317 (1989)
168. E.Gjeci. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Lett.*, **213**, 165 (1996)
169. N.Vajda, A.Ghods-Espahani, E.Cooper, P.R.Danesi. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Artic.*, **162**, 307 (1992)
170. M.Rodriguez, J.A.Suarez, A.G.Esparrero. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **369**, 348 (1996)
171. J.W.Grate, R.Strebin, J.Janata, O.Egorov, J.Ruzicka. *Anal. Chem.*, **68**, 333 (1996)
172. Z.Grahek, N.Zecevic, S.Lulic. *Anal. Chim. Acta*, **379**, 237 (1999)
173. Г.Б.Маслова, В.М.Гелис, С.И.Ушакова, Н.И.Полякова. *Радиохимия*, **34**, 108 (1992)
174. А.М.Тузова, О.М.Вилкова, Н.Ю.Кремлякова, И.М.Родионова, А.Т.Федорова, Б.Ф.Мясоедов, В.В.Якшин. *Радиохимия*, **35**, 125 (1993)
175. M.Pimpl. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Artic.*, **194**, 311 (1995)
176. D.Tait, A.Wiechen. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Artic.*, **159**, 239 (1992)
177. P.Rajec, V.Mikulaj, P.Husarcik, V.Svec. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Lett.*, **219**, 123 (1997)
178. V.Svec, V.Mikulaj, R.Hanzel. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Artic.*, **208**, 487 (1996)
179. V.Mikulaj, V.Svec. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Artic.*, **183**, 127 (1994)
180. P.Rajec, V.Svec, V.Mikulaj, R.Hanzel. *J. Radioanal. Nucl. Chem., 229*, 9 (1998)
181. K.Ohta, K.Tanaka. *Anal. Chim. Acta*, **381**, 265 (1999)
182. T.Miura, K.Hayano, K.Nakayama. *Anal. Sci.*, **15**, 23 (1999)
183. B.S.Mohite, D.N.Zamare, B.E.Mahadik. *Analyst*, **119**, 2033 (1994)
184. *Краун-соединения, свойства и применение*. (Под ред. М.Хираока). Мир, Москва, 1986
185. А.Ю.Цивадзе, В.И.Жилов, С.В.Демин. *Координат. химия*, **22**, 243 (1996)
186. D.W.Kim, B.K.Kim, S.R.Park, N.S.Lee, Y.S.Jeon, K.Y.Choi, Y.I.Lee. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **232**, 257 (1998)
187. А.с. 1623738; *Бюл. изобрет.*, (4), 26 (1991)
188. B.E.Jepson, M.A.Novotny, W.F.Evans. *Sep. Sci. Technol.*, **28**, 507 (1993)
189. B.E.Jepson, M.R.Clager, J.L.Green. *Pure Appl. Chem.*, **65**, 489 (1993)
190. K.Nishizawa, T.Miki, T.Satoyama, T.Fujii, T.Yamamoto, M.Nomura. *Sep. Sci. Technol.*, **33**, 991 (1998)
191. K.Nishizawa, Y.Maesono, T.Yamamoto, T.Fujii, T.Hirata. *Sep. Sci. Technol.*, **33**, 2101 (1998)
192. K.Nishizawa, T.Nishida, T.Miki, T.Yamamoto, M.Hosoe. *Sep. Sci. Technol.*, **31**, 643 (1996)
193. T.Fujii, T.Yamamoto, K.Nishizawa, J.Inagawa, K.Gunji, K.Watanabe. *Solv. Extr. Ion Exch.*, **16**, 985 (1998)
194. K.Nishizawa, T.Satoyama, T.Miki, T.Yamamoto, M.Hosoe. *J. Nucl. Sci. Technol.*, **32**, 1230 (1995)
195. D.J.Wood, S.Elshani, H.S.Du, N.R.Natale, C.M.Wai. *Anal. Chem.*, **65**, 1350 (1993)
196. J.T.Chuang, J.G.Lo. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Artic.*, **189**, 307 (1995)
197. C.M.Wai, H.S.Du. *Anal. Chem.*, **62**, 2412 (1990)

198. D.J.Wood, S.Elshani, C.M.Wai, R.A.Bartsch, M.Huntley,  
S.Hartenstein. *Anal. Chim. Acta*, **284**, 37 (1993)

199. B.A.Ryabukhin, M.P.Volyniec, B.F.Myaosedov. *Radiokhimiya*, **34**, 88  
(1992)

## CROWN ETHERS IN RADIOCHEMISTRY. ACHIEVEMENTS AND PROSPECTS

**S.V. Nesterov**

*Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences  
70, Ul. Profsoyuznaya, 117393 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)420-2229*

Methods for the immobilization of dicyclohexano- and unsubstituted crown ethers are reviewed. Data on the radiation chemistry of these compounds and on the influence of irradiation on the properties of crown-containing extraction systems published over the last ten years are described systematically. Examples of using crown ethers in different fields of radiochemistry are presented.

Bibliography — 199 references.

*Received 21st March 2000*