

На правах рукописи



Караван Мария Дмитриевна

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

1.4.13 - Радиохимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

доктора химических наук

Научный консультант
доктор химических наук
Смирнов Игорь Валентинович

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	14
1.1 Функционализированные каликс[<i>n</i>]арены как перспективные соединения для выделения и концентрирования различных групп радионуклидов	14
1.2 Выделение и концентрирование радионуклидов из кислотных сред	19
1.3 Выделение и концентрирование радионуклидов из карбонатно-щелочных сред	40
ГЛАВА 2 ПРОЦЕССЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ АКТИНИДОВ И РЗЭ ФОСФОРИЛИРОВАННЫМИ КАЛИКСАРЕНАМИ В ГОМОГЕННЫХ СРЕДАХ	53
2.1 Методы и инструменты исследования	54
2.2 Комплексы <i>f</i> -элементов с каликсарен-фосфиноксидами и каликсарен-дифосфонатами	61
2.2.1 Каликс[4]арены, замещённые фосфиноксидными группами по верхнему ободу	61
2.2.2 Каликс[<i>n</i>]арены, замещённые фосфиноксидными группами по нижнему ободу	77
2.2.3 Каликсарен-дифосфонаты	89
ГЛАВА 3 ВЫДЕЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ СРЕД С ПОМОЩЬЮ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ КАЛИКСАРЕНОВ	98
3.1 Жидкостная экстракция: методы и инструменты исследования	98
3.1.1 Экстракция РЗЭ, актинидов и технеция из азотнокислых сред с помощью каликсарен-фосфиноксидов	101
3.1.2 Экстракция РЗЭ и актинидов каликсарен-дифосфонатами	121
3.1.3 Экстракция радионуклидов тиакаликс[4]аренами разных конформаций ..	128
3.2 Мицеллярная экстракция: методы и инструменты исследования	131
3.2.1 Извлечение актинидов и РЗЭ методом мицеллярной экстракции с помощью водорастворимых каликс[4]аренфосфиноксидов	133

3.2.2	Размеры и свойства мицелл каликс[4]аренфосфиноксидов, реэкстракция извлекаемых радионуклидов	138
ГЛАВА 4 ВЫДЕЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ КАРБОНАТНО-ЩЕЛОЧНЫХ СРЕД С ПОМОЩЬЮ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ КАЛИКСАРЕНОВ		
		147
4.1	Материалы и методы исследования	147
4.2	Экстракция актинидов и РЗЭ из карбонатно-щелочных сред с помощью полифенольных каликс[4]аренов	148
4.3	Экстракция радионуклидов из карбонатно-щелочных сред с помощью тиакаликс[4]аренов	155
4.4	Экстракция ^{241}Am и ^{137}Cs из карбонатно-щелочных сред с помощью частично <i>O</i> -замещённых <i>пара</i> -алкилкаликс[8]аренов	172
4.5	Экстракция ^{241}Am и ^{137}Cs из карбонатно-щелочных сред с помощью <i>пара-трет</i> -бутилкаликс[<i>n</i>]аренов	185
4.6	Экстракция ^{241}Am и ^{137}Cs из карбонатно-щелочных сред с помощью гидроксикаликсаренов с разным соотношением <i>пара-трет</i> -бутильных и изо-нонильных групп в верхнем ободе	191
ГЛАВА 5 ИСПЫТАНИЯ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ КАЛИКСАРЕНОВ НА РЕАЛЬНЫХ ВАО		
		201
5.1	Экстракционные системы для азотнокислых сред	201
5.1.1	Испытания варианта экстракционного выделения радионуклидов с использованием системы на основе каликсарена С67 в <i>м</i> -НБТФ	202
5.1.2	Испытания варианта осадительного выделения радионуклидов с использованием каликсарена С67	209
5.2	Экстракционные системы для карбонатно-щелочных сред	212
5.2.1	Влияние разбавителя на радиолитическую устойчивость экстракционных систем на основе каликсаренов	212
5.2.2	Экстракция радионуклидов из реальных ВАО ФГУП ПО «Маяк» с помощью «смешанного» каликс[8]арена БН 6/2	222
5.2.3	Статические и динамические испытания с изо-нонилгидрокси-каликс[6]ареном ИН6	235

ВЫВОДЫ	246
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	248
ПРИЛОЖЕНИЕ	275

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы

Энергетическая стратегия развития России предусматривает увеличение доли атомной энергетики в энергобалансе страны с 20 до 25% к 2045 году, что потребует, по предварительным оценкам, ввода 24 блоков атомных электростанций (АЭС), в том числе и в новых регионах.

В России принята концепция закрытого ядерного топливного цикла, которая предусматривает выдержку отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) на территории АЭС в течение нескольких лет, временное хранение на радиохимическом заводе (около 40 лет) и переработку ОЯТ с выделением из него ценных компонентов. Переработка ОЯТ позволяет вернуть в цикл неиспользованный уран, а также вовлечь в энергетику плутоний, который также может быть использован в качестве топлива для реакторов-конверторов и бридеров, однако в процессе химической переработки ОЯТ образуется значительное количество радиоактивных отходов (РАО). Их фракционирование представляет собой наиболее экономичный путь обращения, поскольку в результате разделения потоков РАО образуются следующие фракции, представляющие интерес для дальнейшего применения:

- делящиеся уран и плутоний,
- цезий и стронций (совместно либо отдельно),
- редкоземельные и трансплутониевые элементы (совместно либо отдельно),
- прочие долгоживущие радионуклиды.

Наиболее распространённая промышленная технология выделения и разделения радионуклидов – экстракционная. Большая часть соединений, предлагаемых в качестве эффективных экстрагентов радионуклидов, разработана для их извлечения из азотнокислых сред (например, классический PUREX-процесс и его модификации): это, в первую очередь, широко используемый в радиохимической промышленности трибутилфосфат (ТБФ), прочие нейтральные моно- и полифункциональные фосфорсодержащие лиганды, краун-эфиры, амиды дикарбоновых кислот, а также хлорированный дикарболлид кобальта, показавший высокую эффективность при выделении цезия [1 - 5].

При этом не менее остро стоит вопрос переработки щелочных РАО. Таковые имеются, например, в США (Хэнфорд, Саванна-Ривер, Окридж) [6]. Попытки их

переработки предпринимались ещё в 1950-х годах, однако испытания технологии выделения цезия экстрагентами на основе замещённых фенолов оказались неудачными из-за их низкой химической устойчивости [7]. С тех пор были предложены различные варианты переработки, однако относительно успешной можно считать лишь технологию, появившуюся в 2000-х годах и основанную на использовании каликсарен-краунэфира, фторорганического солубилизатора и аминного модификатора в парафиновом разбавителе [8]. Однако данная технология предполагает лишь селективное извлечение цезия, не обеспечивая выделения актинидов, америция, стронция, технеция.

На ФГУП ПО «Маяк» также хранятся щелочные РАО, представляющие собой пульпы сложного состава, общей активностью порядка 200 МКи [9]. Их радиохимическая переработка необходима, прежде всего, для уменьшения объёма остеклованных РАО, а находящийся в них изотоп ^{137}Cs вызывает ещё и большую коммерческую привлекательность. Экстракционного фракционирования потребует и щелочной высокоактивный рафинат КАРБЭКС-процесса переработки ОЯТ, основанного на селективном переводе урана и плутония в карбонатный раствор с последующей их очисткой от продуктов деления экстракцией солями четвертичных аммониевых оснований и твердофазной реэкстракцией карбонатов урана и плутония [10].

Всё вышеперечисленное показывает, что необходимость поиска экстрагентов для выделения различных групп радионуклидов из кислых и щелочных сред по-прежнему актуальна.

Степень разработанности

Различные способы синтеза предорганизованных трёхмерных рецепторов на основе макроциклических лигандов (в том числе - каликсаренов) и их использования в процессах экстракционного выделения трансурановых элементов [11 - 15], а также цезия и стронция [16] из сред сложного состава активно исследовались ещё с конца 90-х годов прошлого века. Так, в работе [17] было показано, что каликс[4]краун-6-эфиры, сочетающие в одной молекуле и каликсареновую, и краун-эфирную части, проявляют значительную Cs^+/Na^+ ($>30\,000$) селективность. Амиды каликс[6]- и каликс[8]аренов проявляют выраженную (до 30 000) $\text{Sr}^{2+}/\text{Na}^+$ селективность [18, 19]. Выделение актинидов из кислотных сред с помощью каликсаренов подробно описано в работах

итальянских исследователей [20 - 26]. Все эти примеры относятся к выделению радионуклидов из кислотных сред, поскольку основным способом экстракционной переработки ОЯТ в настоящее время является азотнокислый PUREX-процесс. Объем накопленных предприятиями атомной промышленности щелочных ВАО значительно меньше, но их фракционирование затруднено из-за высокого содержания солей нерадиоактивных элементов.

В качестве альтернативы переработке ОЯТ в азотнокислых средах в РХТУ имени Д.И. Менделеева активно разрабатывается КАРБЭКС-процесс переработки уранового и уран-плутониевого оксидного ОЯТ [10]. Переработка ОЯТ в карбонатных средах представляет собой технологию с «естественной» безопасностью, так как в ней отсутствует контакт окислителя – азотной кислоты и органического экстрагента, снижается коррозионная нагрузка на оборудование.

Таким образом, к настоящему моменту выполнено значительное количество прикладных исследований в области экстракционной переработки ОЯТ и РАО атомной промышленности, однако проблема поиска наиболее эффективных и безопасных методов извлечения радионуклидов по-прежнему актуальна. В связи с этим в качестве одного из классов экстрагентов, позволяющих извлекать РЗЭ, актиниды и продукты деления из кислых, а также из карбонатно-щелочных сред, предложены новые макроциклические соединения на основе каликсареновой платформы.

Цель работы

Разработка физико-химических основ процессов экстракции актинидов и долгоживущих продуктов деления из кислотных и карбонатно-щелочных сред с использованием каликсаренов.

Задачи исследования

- выявление закономерностей комплексообразования f -элементов с фосфорилированными каликсаренами в гомогенной среде;
- установление корреляций «структура-свойство» при экстракции актинидов и некоторых продуктов деления из азотнокислых сред фосфорилированными каликс- и тиакаликсаренами;
- установление корреляций «структура-свойство» при экстракции цезия и актинидов из карбонатно-щелочных сред функционализированными гидроксикаликс- и гидрокситиакаликсаренами;

- разработка и проверка мицеллярных методов выделения и концентрирования радионуклидов;
- разработка и проверка процессов выделения актинидов и осколочных элементов из реальных азотнокислых и щелочных ВАО.

Направления исследования

- изучение корреляций между экстракционными свойствами различных типов функционализированных каликсаренов и особенностями их структуры (размер полости каликсарена, положение, вид и количество функциональных групп, замена метиленовых «мостиков» на серусодержащие, и т.д.);
- выявление механизмов формирования сольватов, образующихся при экстракции радионуклидов изучаемыми каликсаренами;
- определение стехиометрии комплексов и выявление движущих сил процесса комплексообразования f -элементов с каликсаренами;
- установление размеров мицелл, образующихся в растворах каликсаренов, и изучение их влияния на эффективность экстракции радионуклидов такими системами;
- разработка и экспериментальная проверка возможности извлечения радионуклидов из реальных отходов ФГУП ПО «Маяк» с помощью изученных каликсаренов.

Научная новизна

- Впервые получен массив экспериментальных данных по комплексообразованию каликсаренов, содержащих фосфиноксидные группы в верхнем или нижнем ободе, а также каликсарен-дифосфонатов в гомогенной среде, включающий термодинамические характеристики процесса комплексообразования ($-\Delta H$, $T\Delta S$, $-\Delta G$), константы устойчивости образующихся комплексов $\log \beta$, а также стехиометрию комплексов.
- Впервые получен массив экспериментальных данных по экстракции актинидов и продуктов деления каликс- и тиакаликсаренами из азотнокислых сред, а также по экстракции актинидов и цезия из карбонатно-щелочных сред с помощью тиакаликсаренов и гидроксикаликсаренов, включающий значения коэффициентов распределения радионуклидов и состав сольватов.

- Установлены взаимосвязи между структурой каликсаренов и их экстракционными свойствами по отношению к редкоземельным элементам, актинидам, цезию, стронцию и технецию.

- Обнаружена способность фосфорилированных каликс[4]аренов и гидроксикаликс[6,8]аренов образовывать мицеллы. Установлена корреляция между размерами образующихся мицелл и эффективностью экстракции радионуклидов.

Практическая значимость

- выбраны классы функционализированных каликсаренов для экстракционного и осадительного выделения РЗЭ, актинидов и некоторых осколочных элементов из азотнокислых сред (фосфорилированные каликсарены), а также для разделения РЗЭ и актинидов в карбонатно-щелочных средах (*пара-трет*-бутил-тиакаликс[4]арен) и совместного извлечения актинидов и цезия из карбонатно-щелочных сред (функционализированные гидроксикаликс[n]арены);

- предложен метод выделения и концентрирования радионуклидов в аналитических целях из азотнокислых сред с помощью водорастворимых каликсаренфосфиноксидов, заключающийся в проведении мицеллярной экстракции и последующем выделении радионуклидов из мицеллизированной фазы ультразвуковым разрушением мицелл в растворе и электрохимическим осаждением радионуклида на металлическую мишень;

- разработаны и проверены на реальных ВАО ФГУП ПО «Маяк» принципиальные схемы выделения радионуклидов из азотнокислых сред методами жидкостной и мицеллярной экстракции с помощью фосфорилированных каликс[4]аренов, а также принципиальные схемы экстракционного выделения актинидов и цезия из карбонатно-щелочных сред с помощью функционализированных гидроксикаликс[6, 8]аренов.

Методология и методы исследования

В работе использованы методы экспериментальной радиохимии и аналитической химии, в том числе:

- спектрофотометрия видимой и УФ-области, а также изотермическая микрокалориметрия титрования - для изучения комплексообразования с катионами металлов в гомогенных средах;

- α -, β - и γ -спектрометрия - для радиометрического определения активности изучаемых радионуклидов;
- динамическое рассеяние света, атомная силовая микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия - для определения размеров и формы мицелл каликсаренов с радионуклидами;
- ультразвуковое диспергирование с последующим электрохимическим осаждением радионуклида на стальной мишени - для извлечения радионуклидов из мицеллизированной фазы и концентрирования их в аналитических целях;
- масс-спектрометрия – для анализа состава продуктов радиолиза экстракционных систем на основе каликсаренов;
- ионообменная хроматография с кондуктометрическим детектированием ионов - для аналитического определения концентраций ионов в растворе.

Основные положения, выносимые на защиту

1. стехиометрия и термодинамические параметры комплексообразования f -элементов с фосфорилированными каликсаренами в метаноле и ацетонитриле;
2. закономерности влияния структуры каликсарена на экстракцию РЗЭ, актинидов и технеция фосфорилированными каликс- и тиакаликсаренами из азотнокислых сред;
3. закономерности влияния структуры каликсарена на экстракцию цезия и актинидов гидроксикаликс- и гидрокситиакаликсаренами из карбонатно-щелочных сред;
4. зависимость эффективности экстракции радионуклидов функционализированными гидроксикаликс[8]аренами от степени агрегации экстрагента;
5. мицеллярная природа водорастворимых каликс[4]арен-диалкил-фосфиноксидов и зависимость эффективности извлечения радионуклидов от размера мицелл;
6. применение водорастворимых каликсарен-фосфиноксидов для выделения и концентрирования радионуклидов в аналитических целях;
7. применение функционализированных каликсаренов для выделения и разделения радионуклидов.

Степень достоверности результатов научных исследований

Работа выполнена на современном экспериментальном уровне, используемые методики исследования и проведённые расчёты являются корректными. Измерения проводились на сертифицированном оборудовании в России (АО «Радиевый институт

им. В.Г. Хлопина», ФГУП ПО «Маяк», Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук) и во Франции (Страсбургский Университет - Многопрофильный институт им Ю. Кюриена), обработка результатов была проведена надлежащим образом, поэтому экспериментальные данные, представленные в работе, имеют систематический характер и хорошую воспроизводимость в условиях использования различного оборудования в независимых лабораториях, надёжны и не вызывают возражений. Сформулированные выводы являются обоснованными и соответствуют полученным результатам.

Апробация работы

Основные результаты данной диссертационной работы были представлены соискателем на следующих научных мероприятиях:

1. 10-я международная конференция SIS'03 "Separation of Ionic Solutes" (Высокие Татры, Словакия, 6 – 11 сентября 2003 года),
2. украинско-польско-молдавский симпозиум по супрамолекулярной химии (Киев, Украина, 24 – 27 ноября 2003 года),
3. 6-я международная конференция по ядерной химии и радиохимии NRC6 "Advances in Nuclear and Radiochemistry" (Аахен, Германия, 29 августа – 3 сентября 2004 года),
4. XIII Российская конференция по экстракции (Москва, Россия, 19 – 24 сентября 2004 года),
5. Всероссийская конференция «Физико-химические основы новейших технологий XXI века» (Москва, Россия, 30 мая - 4 июня 2005 года),
6. IX международная студенческая конференция «Полярное Сияние - 2006» (Санкт-Петербург, 30 января – 4 февраля 2006 года),
7. международная летняя школа Supramolecular Systems in Chemistry and Biology" (Туапсе, 25 – 29 сентября 2006 года),
8. международная конференция 15th Pacific Basin Nuclear Conference (Сидней, Австралия, 15 – 20 октября 2006 года),
9. V Российская конференция «Радиохимия-2006» (Дубна, Россия, 23 – 28 октября 2006 года),
10. XV международная конференция по соединениям фосфора ICCPC-XV (Санкт-Петербург, 25 – 30 мая 2008 года),

11. I международный симпозиум SNCTA-2008 “Supramolecular and Nanochemistry: Towards Applications” (Харьков, Украина, 25 – 29 августа 2008 года),
12. 3-я международная летняя школа Supramolecular Systems in Chemistry and Biology“ (Туапсе, 6 – 10 сентября 2010 года),
13. VIII International Symposium “Design and Synthesis of Supramolecular Architectures” (Казань, Россия, 25 – 29 апреля 2016 года),
14. IX Российская конференция с международным участием по радиохимии «Радиохимия-2018» (Санкт-Петербург, Россия, 17 – 21 сентября 2018 года),
15. XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry (Санкт-Петербург, Россия, 9 – 13 сентября 2019 года).

Публикации

Полученные экспериментальные результаты и выводы в полном объеме опубликованы в 17 научных статьях (15 статей в изданиях, рекомендованных ВАК, соответствующих категориям К1 и К2), из них 16 входят в перечень рецензируемых научных изданий из международных систем цитирования WoS/Scopus, 4 - в список RSCI, 1 - в перечень ВАК, и 2 патентах. Результаты работы представлены в более чем 20 тезисах докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, литературного обзора (Глава 1), содержащего основную информацию об объектах исследования и проблемах, связанных с извлечением радионуклидов из различных сред, глав, посвящённых непосредственно методикам исследования и результатам эксперимента (Главы 2 - 4), главы, в которой описаны испытания предлагаемых экстракционных систем на модельных и реальных ВАО ФГУП ПО «Маяк» (Глава 5), а также выводов и списка цитируемой литературы (265 наименований). Так как исследования предлагаемых в работе экстракционных систем в большинстве случаев носят разнонаправленный характер, конкретные методики, с помощью которых были получены экспериментальные данные, приведены в

каждой главе в качестве отдельной методической составляющей. Текст диссертации изложен на 307 страницах, содержит 146 рисунков и 68 таблиц.

Личный вклад автора

В диссертации изложены систематизированные результаты работ автора, полученные за период с 2003 года по настоящее время. Вклад автора состоит в постановке задач, обсуждении, обобщении и оформлении полученных результатов исследований и их интерпретации, непосредственном выполнении большей части экспериментальной работы. Основная часть экстракционных экспериментальных данных была получена в АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина». Данные комплексообразования в гомогенной среде были получены в Страсбургском Университете (Страсбург, Франция). Эксперименты по изучению размеров и формы образующихся мицелл каликсаренов с радионуклидами методами динамического рассеяния света, АСМ и ПЭМ были проведены в ИОФХ РАН им А.Е. Арбузова (Казань). Изучение кинетики экстракции РЗЭ и ТПЭ с помощью *трет*-бутилтиакаликс[4]арена, устойчивости образующихся мицелл к ультразвуку, а также эксперимент по электрохимическому осаждению америция были проведены в ГЕОХИ РАН (Москва). Испытания выбранных экстракционных систем на модельных и реальных ВАО были проведены с участием сотрудников Радиевого института и ФГУП ПО «Маяк».

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Функционализированные каликс[*n*]арены как перспективные соединения для выделения и концентрирования различных групп радионуклидов

Особенности структуры каликсаренов и варианты её модификации для выделения и концентрирования радионуклидов

Каликсарены - циклические продукты конденсации фенолов с формальдегидом - стали известны ещё в XIX веке, когда Адольф фон Байер опубликовал в *Chemische Berichte* статью о продуктах взаимодействия формальдегида и фенола в присутствии сильных кислот. Не сумев получить это соединение в чистом виде, Байер не смог оценить его структуру, однако именно это событие положило начало фенолформальдегидной химии [27].

В 1884 году два немецких химика, Ледерер и Манассе, независимо друг от друга получили *n*-гидроксиметилфенол и *o*-гидроксиметилфенол в кристаллическом состоянии в мягких условиях. Многие ученые пытались найти применение этим соединениям.

В 1907 году Лео Хенрик Бэкланд успешно получил патент на синтез продуктов конденсации фенола и альдегида с использованием небольших количеств основания (бакелитов). Модификация этого процесса путем использования *n*-замещенных фенолов вместо фенола привела в 1942 году к получению Алоисом Цинке продукта, элементный анализ которого дал общий состав $C_{11}H_{14}O$. Исследования химических свойств этого соединения показали отсутствие эфирных «мостиков» в его структуре, что в тот момент не могло быть полностью объяснено.

В 1944 году Нидерл и Фогель предположили наличие циклических структур во всех этих соединениях. Однако в то время не было достаточных технических средств для подтверждения этих предположений.

В 1950-х гг. Корнфорт показал, что реакция фенолформальдегидной конденсации в условиях, выбранных Цинке, приводит к двум различным продуктам. На основе молекулярных моделей он пришел к выводу о существовании двух диастереоизомеров циклического тетрамера. Примерно в то же время Хейс и Хантер с помощью ступенчатого синтеза получили циклический тетрамер *n*-метилфенола.

В 1970-е гг. Каммерер получил циклические тетрамеры, изменив методику Хейса и Хантера. Позже в патенте «Петролайт Компани» был описан синтез циклических олигомеров в одну стадию путем конденсации *n*-трет-бутилфенола с формальдегидом в основной среде. Исследования Гуче показали, что эти соединения представляют собой смесь гексамера и октамера и что два диастереоизомера, предложенные Корнфортом, на самом деле являются октамером и тетрамером. Радиокристаллографические исследования подтвердили существование этих структур и окончательно доказали циклическую природу синтезированных соединений. С этого момента химия каликсаренов быстро развивалась, и появлялись всё новые пути простого синтеза различных циклических олигомеров.

Номенклатура каликсаренов

Пионерские работы Цинке и его коллег позволили получить серию соединений, по структуре представляющих собой циклические тетрамеры (Рис. 1.1-1).

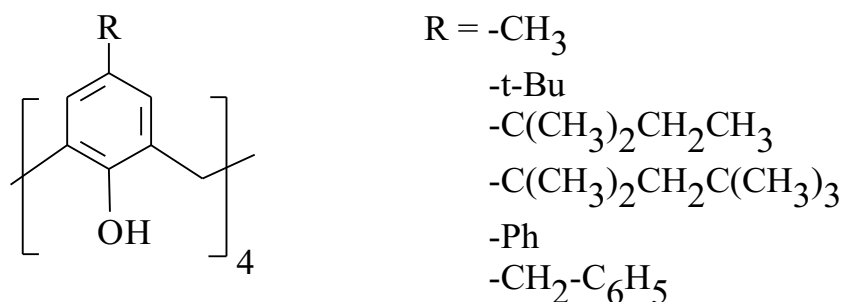


Рисунок 1.1-1 – Структурные формулы циклических тетрамеров, синтезированных А. Цинке [27]

В отличие от Цинке, который называл свои соединения “*Mehrkernmethylenephenolverbindungen*” – «полиядерные соединения метиленфенола», Корнфорт использовал более систематическую номенклатуру: 1:8:15:22-тетрагидрокси-4:11:18:25-тетра-*n*-бензилены. В *Chemical Abstracts* структура циклического тетрамера была описана как [19.3.1.1^{3,7}1^{9,13}1^{15,19}]-октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен.

Позже, в 1951 году, Крам и Штайнберг назвали эти и похожие соединения [1_n]-метациклофанами (Рис. 1.1-2) [28], что по-прежнему не отменяло поиска более простого наименования.

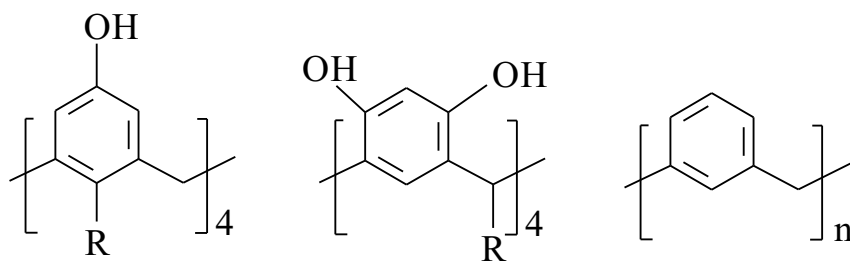


Рисунок 1.1-2 – Пример структурных формул $[1_n]$ -метациклофанов [28]

Используя аналогию между формой греческой чаши, называемой «каликс-кратер» и пространственной структурой тетрамера, в котором все ароматические кольца ориентированы в одном направлении, Гуче предложил для изучаемых соединений название «каликсарены». Он также разграничил в самой молекуле каликсарена верхний (широкий) и нижний (узкий) обод (Рис. 1.1-3).

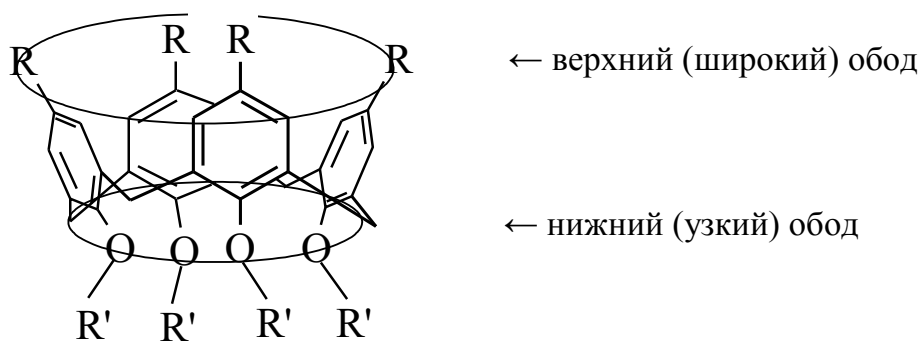


Рисунок 1.1-3 – Верхний и нижний обод каликс[4]арена

Каликсарены в целом можно подразделить на две большие группы: олигомеры на основе фенола и олигомеры на основе резорцина (рис. 1.1-4) [28], однако в данной работе рассматриваются экстракционные и комплексообразующие свойства только одной из этих групп – производных фенолов.

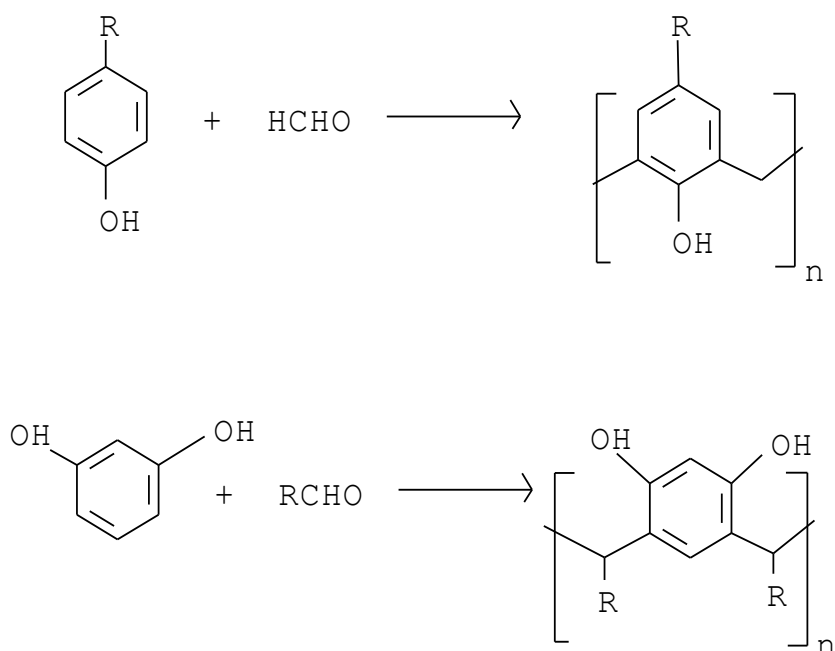


Рисунок 1.1-4 – Варианты конденсации производных фенолов и резорцинарен
($n = 4 - 20$) [28]

Термин «каликсарен» используется в нескольких контекстах. В очень узком смысле это название указывает на наличие гидроксильных групп, в более широком - относится только к основной платформе с несколькими функциональными группами, присоединенными в различных положениях. Таким образом, тетрамер на Рис. 1.1-1 с $R = t\text{-Bu}$ может быть назван 5,11,17,23-тетра-*трет*-бутилкаликс[4]арен-25,26,27,28-тетраолом или тетра-*трет*-бутилзамещенным каликс[4]ареном.

В случае, если все заместители в *пара*-положении являются одинаковыми, можно использовать упрощенное обозначение, и это название можно сократить до *n*-*трет*-бутилкаликс[4]арена.

Конформации

Одной из структурных особенностей каликсаренов является возможность их существования в нескольких конформациях (рис. 1.1-5), которые для случая тетрамеров Гуче назвал «конусной», «частично-конусной», «1,2-» и «1,3-альтернатной» конформациями [27].

Переход одной конформации в другую происходит за счет свободного вращения фенольных колец вокруг CH_2 -мостиков. В твердом состоянии и в растворе при комнатной температуре каликс[4]арены существуют преимущественно в конусной

конформации [29 - 31], которая стабилизируется внутренними водородными связями между гидроксильными группами на нижнем ободе. Все эти конформации могут быть в той или иной степени искаженными (например, конформация «уплощенный конус»).

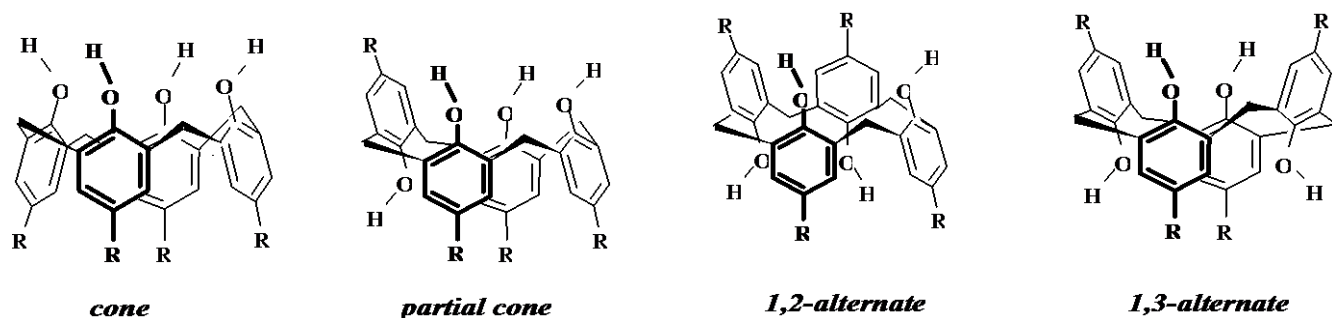


Рисунок 1.1-5 – Четыре основные конформации каликс[4]аренов [27, 29]

Гибкость и количество возможных конформаций возрастают с увеличением размера каликсарена. Производные каликс[5]арена могут существовать в восьми различных конформациях аналогичной устойчивости, включая конусную. Производные каликс[6]арена ещё более гибкие, однако в некоторых случаях можно снизить эту конформационную подвижность и выделить некоторые конформеры при комнатной температуре.

1.2 Выделение и концентрирование радионуклидов из кислотных сред

Экстракционное выделение урана и плутония из растворённого в азотной кислоте ОЯТ является наиболее изученным и распространённым «водным» способом переработки на предприятиях атомной промышленности. Ещё в 1951 году в США на заводе в Хэнфорде был внедрён процесс экстракции на основе метилизобутилкетона (гексон), получивший название редокс-процесса (от англ. “redox” – reduction - oxidation) [32]. 1958 году в СССР был разработан технологический процесс на основе смеси дибутилового эфира с четырёххлористым углеродом [33].

Из всех применяемых в настоящее время экстрагентов наиболее эффективным для выделения из раствора ОЯТ целевых компонентов признан трибутилфосфат (ТБФ), существенным преимуществом которого является высокая селективность и устойчивость в растворах азотной кислоты вплоть до концентраций 16 моль/л HNO_3 . Он используется в промышленности ещё с 1954 года, когда на заводе в Саванна-Ривер (США) была введена в эксплуатацию первая промышленная линия на его основе. В различных вариантах этот процесс, получивший название PUREX (Plutonium Uranium Redox EXtraction – англ.) использовался на всех радиохимических заводах США [34].

Подготовка ОЯТ к переработке в случае PUREX-процесса – это растворение ОЯТ в азотной кислоте: для металлического урана используют 8 – 11 моль/л HNO_3 , для UO_2 – 6 – 8 моль/л HNO_3 при температуре 80 – 100 °С. При этом уран переходит в шестивалентное состояние (UO_2^{2+}), а плутоний – в состояния PuO_2^{2+} и Pu^{4+} .

В основе экстракционной части процесса – совместное извлечение U, Pu и Np, (и Tc), а затем – реэкстракция плутония и урана с очисткой целевых компонентов от короткоживущих продуктов деления (ПД) (реализовано на заводе РТ-1) [35 - 39]. В качестве экстрагента используется раствор ТБФ в керосине (додекане) для соэкстракции U (VI) и Pu (IV) из азотнокислых растворов (обычно 3 – 4 моль/л HNO_3). При этом большая часть нелетучих ПД, включая трёхвалентные лантаниды, остаётся в рафинате. Америций и кюрий присутствуют в водном растворе в форме трёхвалентных катионов, они не экстрагируются ТБФ и ведут себя аналогично трёхвалентным лантанидам, а нептуний в форме Np (V) лишь незначительно экстрагируется ТБФ. Большая часть ВАО формируется уже в первом экстракционном цикле. В их составе – ПД, минорные актиниды, уран и плутоний.

Постоянная проработка различных схем фракционирования позволяет локализовать отдельные актиниды с возвращением их в быстрые реакторы или же захоронением, выделить и остекловать цезий-стронциевую фракцию, тем самым заметно снизив остаточное тепловыделение отходов (реализовано на заводе РТ-2) [40 - 42].

В качестве экстрагентов цезия и стронция в настоящее время исследуются краун-эфиры и каликсарены, а все существующие схемы извлечения минорных актинидов можно условно разделить на те, где предусмотрено их совместное выделение с лантанидами, и те, где их предполагается разделять. Так, в модифицированном варианте PUREX-процесса (SuperPUREX) предполагается фракционирование смеси ТПЭ и РЗЭ [43 - 45].

Особенности состояния некоторых радионуклидов, извлекаемых из азотнокислых сред

Наибольшее внимание при исследовании извлечения радионуклидов из азотнокислых сред следует уделить актинидам, так как они склоны к образованию комплексов сложного состава.

Среди *трёхвалентных актинидов* хорошо исследовано комплексообразование Pu (III) при концентрации $\text{HNO}_3 < 5$ моль/л. Он неустойчив к окислению в более кислой среде. Известно, что Pu (III) экстрагируется ТБФ в виде нитратного комплекса тем эффективнее, чем выше концентрация в растворе нитрат-иона [46].

Для *четырёхвалентных актинидов* известно, в частности, что с Pu (IV) ступенчато образуются комплексы с изменяющимся соотношением $\text{M}^{4+} : \text{NO}_3^-$ от 1 до 6. В 1 – 4 моль/л HNO_3 доминирует $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$, а при более высоких концентрациях начинается образование анионных комплексов, например, $\text{H}_2\text{Pu}(\text{NO}_3)_6$ или $\text{H}_2\text{Np}(\text{NO}_3)_6$.

Поведение в азотнокислых растворах *пятивалентных актинидов* наиболее интересно у протактиния, который образует комплексы состава $\text{Pa}(\text{OH})_3\text{NO}_3^+$ в растворах, содержащих $\text{H}^+ \sim 3$ моль/л и NO_3^- – не более 3 моль/л. В 1 – 2 моль/л HNO_3 преобладают комплексы состава $[\text{Pa}(\text{OH})_3\text{NO}_3]^+$ и $[\text{Pa}(\text{OH})_2\text{NO}_3]^{2+}$ и другие. С увеличением кислотности до 6 – 12 моль/л образуются также отрицательно заряженные комплексы. Состояние Pa (V) в растворах при концентрации 1 – 2 моль/л HNO_3 зависит от природы катионов I группы. Таким образом, Pa (V) образует генетический ряд

моноядерных комплексов с соотношением $M^{4+}:NO_3^- = 1 - 7$. Np (V) образует соединения типа $Np_2(NO_3)_j^{1-j}$.

В случае **шестивалентных актинидов** в растворе образуются катионы состава MO_2^{2+} , например, $UO_2(NO_3)_2$, однако в более концентрированных растворах он может переходить в анион $UO_2(NO_3)_3^-$. Pu (VI) образует ионы $PuO_2(NO_3)_j^{2-j}$. MO_2^{2+} извлекаются анионитами в виде анионов $MO_2(NO_3)_4^{2-}$, реже – в виде $MO_2(NO_3)_3^-$. Pu (VI) при концентрации HNO_3 до 4 моль/л образует соединения типа PuO_2OHNO_3 и PuO_2^{2+} с 1 или 2 нитрат-ионами. При экстракции третичными аминами идентифицированы комплексы общего состава $(R_3NH)_2MO_2(NO_3)_4$, где $M = U, Np$ [46].

Извлечение радиоактивных элементов из азотнокислых сред с помощью функционализированных каликсаренов

Первоначально предполагалось, что из-за сильных водородных связей между гидроксильными группами фенольные каликсарены имеют низкую растворимость в большинстве органических растворителей и совсем не растворяются в воде. Этим объясняется тот факт, что их комплексы с металлами изучались в основном в твердом состоянии [47], и только некоторые работы касались комплексообразования в растворах.

Изатт (1983) и его коллеги из Университета Прово (Юта, США) были первыми, кто продемонстрировал комплексообразующую способность каликсаренов на примере переноса ионов щелочных металлов через хлороформную жидкую мембрану [48, 49]. Ионы щелочноземельных металлов переносятся каликсаренами менее эффективно. Тестовые эксперименты с *n*-трет-бутилфенолом, в которых было отмечено отсутствие транспорта катионов, подтвердили ключевую роль макроциклической каликсареновой платформы в этом процессе.

Один из первых патентов в области обращения с ядерными отходами был получен этой же группой в 1984 году на применение *n*-трет-бутилкаликс[4]арена для извлечения цезия из ядерных отходов [50].

Позже Бунзли и Харроуфилд изучили комплексообразование лантанидов с каликсаренами. Они показали, что *n*-трет-бутилкаликс[8]арен образует комплексы с Eu^{3+} со стехиометрией 1:1 и 2:1 в ДМФ в присутствии избытка Et_3N . В тех же условиях была оценена стабильность комплексов Pr^{3+} , Eu^{3+} и Yb^{3+} с *n*-изопропил-

каликс[4, 8]аренами. Результаты подтвердили стехиометрию 1:1 и 2:1 для октамера, тогда как для тетрамера были обнаружены только комплексы 1:1 [51].

Для наделения исходных каликсаренов дополнительными свойствами, необходимыми для экстракции и комплексования катионов металлов, проводились различные варианты химической модификации:

- по *пара*- и *мета*-положениям фенольных колец каликсаренов,
- по мостиковым метиленовым группам,
- по фенольным группам в нижнем ободе.

Было установлено, что введение соответствующих заместителей в *пара*- и *мета*-положения фенольных колец, в метиленовые мостики или гидроксильные группы позволяет в случае каликс[4]аренов заблокировать молекулу в одной из их четырех конформаций путем предотвращения свободного вращения ароматических колец [52, 53]. Таким же образом можно регулировать и растворимость, которая сильно зависит от природы заместителей, присоединенных к платформе каликсарена. Например, научная группа под руководством Р. Унгара впервые получила *n*-трет-бутилкаликс[4]арентетракарбоновую кислоту, которая растворима в воде в пределах 5×10^{-4} - 5×10^{-3} моль/л в зависимости от противоиона (рис. 1.2-1) [54].

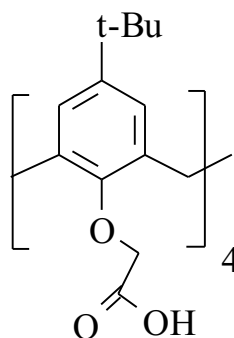


Рисунок 1.2-1 – Структурная формула *n*-трет-бутилкаликс[4]арентетракарбоновой кислоты [54]

Под руководством Гуче были синтезированы каликсарены, содержащие 4 – 8 ароматических колец и карбоксильных групп в *пара*-положениях (Рис. 1.2-2). Растворимость данных соединений в водных основных растворах достигает 10^{-3} моль/л [30, 55, 56].

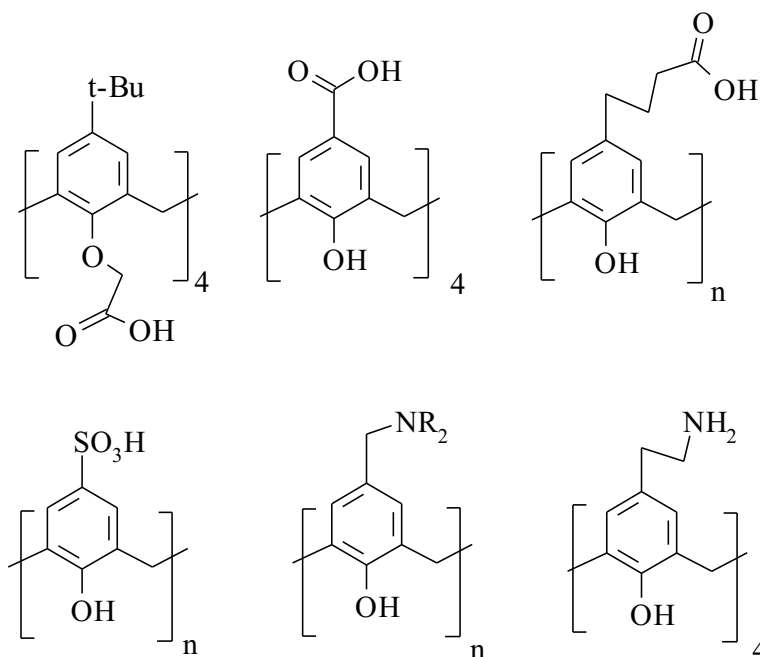


Рисунок 1.2-2 – Водорастворимые калекс[4-8]арены, замещённые карбоксильными группами в *n*-положениях [30, 55, 56]

Другие изученные производные также демонстрировали растворимость в воде, например, производные с сульфонатными группами в верхнем ободе, синтезированные Синкаи и изучавшиеся применительно к экстракции UO_2^{2+} из морской воды (Рис. 1.2-3) [57, 58].

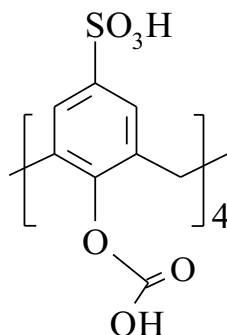


Рисунок 1.2-3 – Структурная формула калексарена-«уранофила» с сульфонатными группами в верхнем ободе [58]

Гидроксильные группы, в особенности, в нижнем ободе, представляют собой удобные положения для введения функциональных групп, действующих как центры связывания.

Производные, содержащие фрагменты сложных эфиров, кетонов, амидов и карбоновых кислот, были тщательно изучены на предмет их экстракционных и

комплексообразующих свойств, показав выраженную селективность [59, 11]. В частности, каликсарены, замещенные карбонильными донорными группами, проявили замечательное сродство и селективность в отношении катионов щелочных и, в некоторых случаях, щелочноземельных металлов, что зависело от различных факторов, таких как размер и конформация каликсарена, природа функциональной группы. Для катионов трехвалентных лантанидов результатов было получено гораздо меньше, чем для актинидов: амиды каликсаренов образуют устойчивые комплексы 1:1 с La^{3+} , Eu^{3+} и Yb^{3+} ($\log \beta > 8$), но не проявляют выраженной селективности в ряду катионов. Соответствующие гексамеры образуют менее устойчивые комплексы ($\log \beta \sim 4$) [60]. Свойства каликсаренов, замещенных карбоновыми кислотами, также изучались в отношении лантанидов: например, устойчивость комплекса 1:1 с производным тетраакислоты очень высока ($\log \beta > 20$) [61]. Смешанные каликсарены, содержащие как карбоксильные, так и сложноэфирные группы, также образуют устойчивые лантанидные комплексы. Однако в случае этих соединений устойчивость и селективность зависят от кислотности среды, что препятствует их применению в сильноокислых условиях, которые часто встречаются в радиоактивных отходах. В работе [62] для экстракции америция в присутствии европия (лантанидов) использовались карбоксильные производные каликс[*n*]аренов, где *n* = 4, 6, 8. Индийские ученые [63] изучали экстракцию тория (IV) гексаацетатом каликс[6]арена. Позднее было изучено комплексообразование большинства редкоземельных катионов с каликс[4]ареном, замещенным метилкетоновыми, диэтил- и дипропиламидными группами [64, 65]. Результаты показали, что каликсарены с амидными группами проявляют выраженную селективность: комплексы с наибольшей устойчивостью были обнаружены в случае гадолиния и европия.

Каликсарены для извлечения цезия

Для извлечения цезия высокоэффективными показали себя соединения, содержащие одновременно каликсареновую платформу и краун-эфирный фрагмент.

Каликс-монокрауны и каликс-бис-крауны, синтезированные на основе 1,3-альтернатного каликс[4]арена (Рис. 1.2-4), исследованные одновременно в Парме и Страсбурге, проявили значительную эффективность в селективном извлечении ряда щелочных металлов [13, 66 - 68].

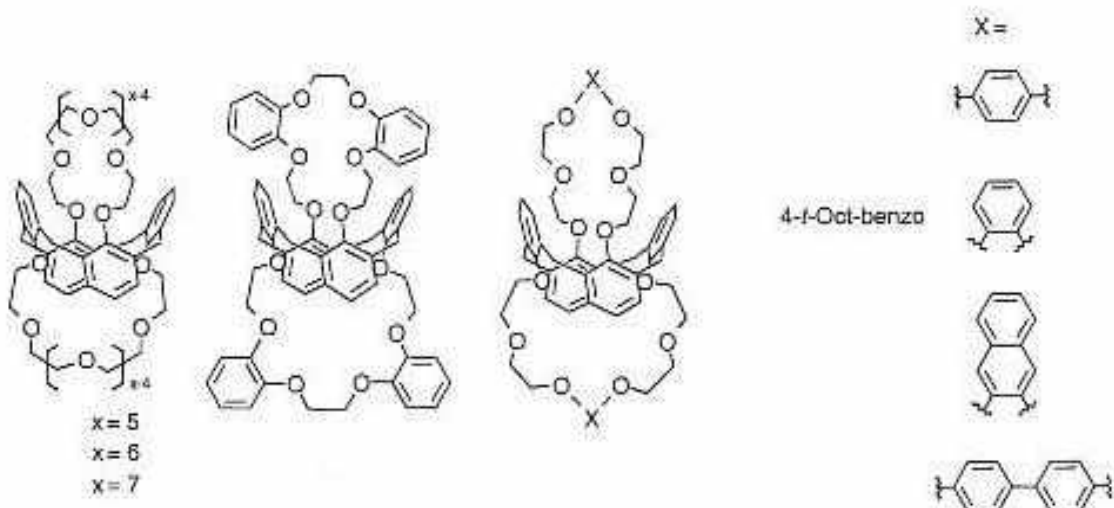
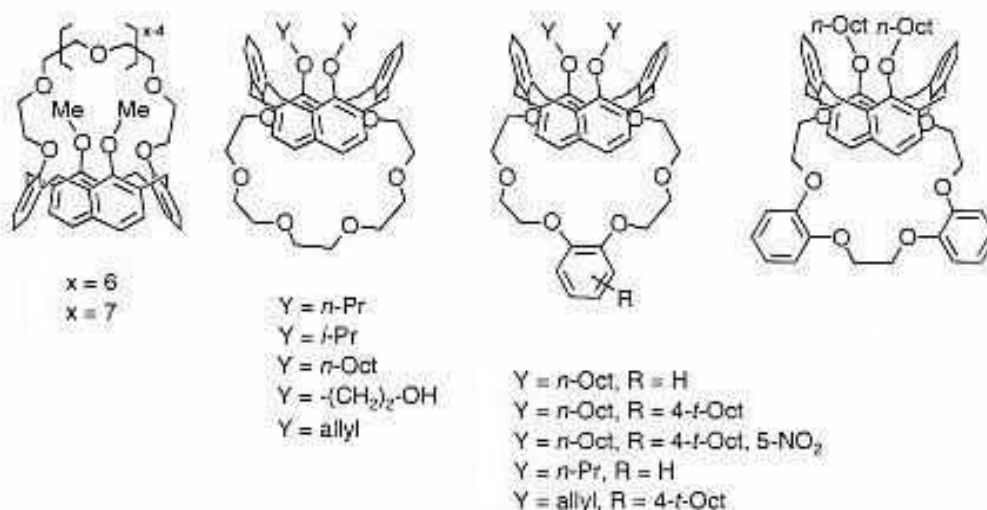


Рисунок 1.2-4 – Структурные формулы каликс[4]арен-краунов и бискраунов

Эффективность и селективность каликс[4]арен-монокраунов зависит от многих факторов, таких как размер крауна и конформация каликсарена. Селективность смещается в сторону более крупных ионов металлов, когда количество атомов кислорода в крауне увеличивается. Таким образом, краун-4- и краун-5-производные являются селективными для Na^+ и K^+ , [68 - 70], в то время как краун-6-производные [66] и каликс[5]арены-краун- x ($x = 4, 5, 6$) [71] имеют высокое сродство к Cs^+ . Однако селективность отличается при изменении конформации каликсарена.

Свойства каликс-краун-эфиров подробно изучались для извлечения цезия из ядерных отходов. Предварительное определение ионофорных свойств каликс[4]-краун-

6-аренов показало высокое сродство этих соединений к Cs^+ . Исследование комплексообразования в метаноле позволило рассчитать константы устойчивости образующихся комплексов. Экспериментальные данные подтвердили высокую эффективность и селективность Cs^+/Na^+ 1,3-альтернатных производных по сравнению с подвижными лигандами [66], а также отсутствие значительного влияния алкильных групп вне «мостиковых» позиций на экстракционные свойства диалкилкаликс[4]-краун-6-аренов. Однако присутствие функциональных групп простых эфиров, амидов или фосфонатов в большинстве случаев приводит к селективности по отношению к Na^+ [72].

Исследования экстракции ряда производных каликс[4]арен-краунов и бис-краунов в NPHE (1,2-нитрофенилгексиловый эфир), проведенные в СЕА-Cadarache [73 – 79], показали, что со всеми лигандами коэффициенты распределения цезия увеличиваются с увеличением кислотности водной фазы до 2 моль/л азотной кислоты, а затем снижаются. Однако поведение всех этих каликсаренов неодинаково. Каликс-бискрауны проявляют более низкие коэффициенты распределения при любой кислотности водной фазы. Присутствие бензо- или нафто-группы в крауне увеличивает извлечение цезия: максимальные коэффициенты распределения выше 100. Наличие второй бензогруппы в крауне еще больше увеличивает его эффективность. При кислотности водной фазы от 2 до 4 моль/л были получены коэффициенты распределения от 200 до 300 [79]. Такая же зависимость наблюдалась при экстракции цезия из сред, содержащих большое количество натрия.

Мойер изучал экстракцию цезия каликс[4]арен-бис-(*трет*-октилбензокрауном-6) в алифатических разбавителях [80, 81].

Одновременное извлечение технеция и цезия функционализированными каликсаренами было изучено во Франции Грюндером и др. [82].

В 2000 году Доди [83] рекомендовал использовать каликс-краун, растворенный в смеси NPHE и гидрогенизированного тетрапропилена, для экстракционного извлечения цезия из растворов азотной кислоты, образующихся при растворении ОЯТ.

Каликсарены для извлечения стронция

Очень эффективными лигандами для щелочноземельных металлов проявили себя каликс[4]аренамиды, но они также образуют комплексы с натрием [84 - 86]. Селективность $\text{Sr}^{2+}/\text{Na}^+$ увеличивается при переходе от каликс[4]- к каликс[6]- и

каликс[8] аренам и сильно зависит от природы заместителей в верхнем ободе [18]. Наиболее селективные соединения представлены на рисунке 1.2-5.



1 a $n = 6$, $R = t\text{-Bu}$

b $n = 6$, $R = \text{H}$

2 $n = 7$, $R = \text{Oct}$

3 a $n = 8$, $R = t\text{-Bu}$

b $n = 8$, $R = \text{H}$

4 $n = 6$

5 $n = 8$

a $R = \text{Me}$

b $R = \text{Oct}$

c $R = \text{Bu}$

d $R = \text{C}_5\text{H}_{11}$

Рисунок 1.2-5 – Структурные формулы каликс[n]арен-амидов [16, 18, 19, 87]

Для всех производных, кроме **4c**, коэффициенты распределения стронция выше, чем полученные с ДЦГ18К6 или ДТБДЦГ18К6 [16, 18, 19, 87]. Каликс[8]арены обладают селективностью по $\text{Sr}^{2+}/\text{Na}^{+}$ из-за высокой экстракции стронция ($D \sim 6$) и незначительной экстракции натрия ($D \sim 10^{-3}$). Низкие коэффициенты распределения, полученные с производными **5a** и **3b**, можно объяснить их более низкой липофильностью. Присутствие семи или восьми заместителей (**2** и **3a**), по-видимому, предотвращает любую экстракцию. В то время как **4a** обладает высоким сродством к стронцию, соединения **4b** и **4c** практически не способны извлекать этот катион. Это можно объяснить наличием объемных групп на верхнем ободе, снижающих гибкость каликсарена. Изменение коэффициентов распределения стронция в зависимости от кислотности водной фазы подтвердило высокую эффективность **5b** по сравнению с ДЦГ18К6 или ДТБДЦГ18К6. При концентрации азотной кислоты в диапазоне 2 – 4 моль/л эти крауны, используемые в концентрации, в десять раз превышающей концентрацию **5b**, приводят к коэффициенту распределения менее 1 вместо 30 с **5b**.

Каликсарены для извлечения лантанидов и актинилов

Попытки улучшить экстракционные характеристики ТБФ, используемого в PUREX-процессе, по отношению к лантанидами и актинидам привели к разработке бифункциональных нейтральных фосфорорганических соединений [88], а затем – к присоединению этих донорных фосфорильных групп к платформе каликсарена с целью получения синергетного эффекта.

Производные фосфиноксидов

Наиболее эффективными среди монофункциональных нейтральных органических соединений являются гетерорадикальные фосфиноксиды (Рис. 1.2-6) [89].

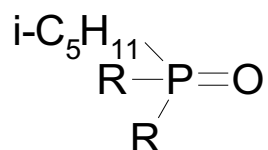


Рисунок 1.2-6 – Общая структурная формула триалкилфосфиноксида: R = Alk

[C₆ – C₉]: C₆H₁₃-, C₇H₁₅-, C₈H₁₇-, C₉H₁₉- (смесь изомеров)

Технологические процессы, основанные на этих соединениях, позволяют извлекать РЗЭ и ТПЭ из ВАО при концентрациях азотной кислоты от 0,7 до 1,4 моль/л. Исследования, посвященные разработке нескольких вариантов этого процесса экстракции, были выполнены в Германии, Китае и России. Разработаны схемы, предполагающие одновременную резэкстракцию урана, плутония, редкоземельных и трансплутониевых элементов либо их отделение друг от друга. Испытания этих схем показали, что до 99,9% лантанидов и актинилов могут быть извлечены из жидких ВАО. Кроме того, эти схемы позволяют успешно извлекать технеций и палладий [89].

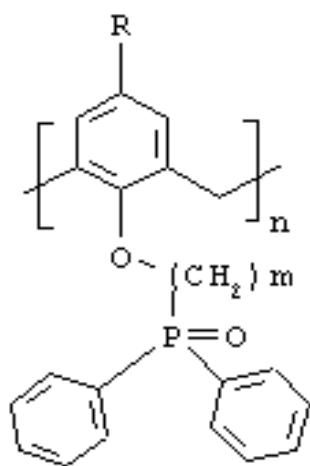
Триалкилфосфиноксиды, такие как триоктилфосфиноксид (ТОФО), являются лучшими донорами, чем их фосфатные аналоги, например, трибутилфосфат (ТБФ) и родственный хелатирующий агент дигексил-N,N-диэтилкарбамоилметилфосфонат (ДГДЭКМФ) [90 - 92]. При этом ТОФО оказывается менее эффективным в средах, где заметна конкуренция с простыми анионными лигандами и/или протонирование экстрагента.

Фрагменты ТОФО-подобных дифенилфосфиноксидов вводились в верхний и нижний обод каликсаренов. Экстракционные и комплексообразующие свойства этих производных были тщательно изучены [16, 93 – 96].

Замещение по нижнему ободу

Изучение экстракции нитратов европия и тория каликсаренами **6a - j** (Рис. 1.2-7) с разной степенью конденсации ($n = 4, 5, 6, 8$), разными видами n -заместителя (*трет*-бутил или H) и разной длиной CH_2 -мостика между фенольным кислородом и атомами фосфора ($m = 1, 2, 4$) из 1 моль/л HNO_3 в CH_2Cl_2 позволило сделать следующие выводы:

- все изученные каликсарены более эффективны, чем ТОФО, поскольку концентрации лиганда, необходимые для получения аналогичных уровней экстракции, в 10 - 100 раз ниже для каликсаренов, чем для монодентатного экстрагента;
- среди алкилированных и деалкилированных соединений (**6a - f**) каликс[6]арены являются лучшими экстрагентами;
- n -деалкилирование приводит к увеличению эффективности экстракции;
- замена фенильных групп у атомов фосфора n -бутильными группами резко снижает экстракционную способность;
- торий извлекается лучше, чем европий.



6

a $n = 4, m = 2, R = t\text{-Bu}$

b $n = 6, m = 2, R = t\text{-Bu}$

c $n = 8, m = 2, R = t\text{-Bu}$

d $n = 4, m = 2, R = \text{H}$

e $n = 6, m = 2, R = \text{H}$

f $n = 8, m = 2, R = \text{H}$

g $n = 4, m = 1, R = t\text{-Bu}$

h $n = 5, m = 1, R = t\text{-Bu}$

i $n = 4, m = 4, R = t\text{-Bu}$

j $n = 6, m = 4, R = t\text{-Bu}$

Рисунок 1.2-7 - Структурные формулы каликсаренов, замещённых фосфиноксидными группами по нижнему ободу [16, 93 – 96]

Форма графиков $\log D$ vs $\log [L]_{\text{org}}$, где $[L]_{\text{org}}$ - концентрация свободного лиганда в органической фазе, при подходящих экспериментальных условиях, является линейной, а наклон дает количество лигандов, входящих в экстрагируемый комплекс. В случае ТОФО и КМФО этот наклон равен 3, что означает, что стехиометрия комплекса составляет 3 лиганда на 1 экстрагированный ион металла. Для экстракции тория каликсаренами **6a**, **b**, **d** - **f** наклоны очень близки к 2. В случае экстракции европия они близки к 2 (для соединений **6a** и **6g**) или даже выше - около 2,5 (**6d**). Эти значения были подтверждены экспериментами по насыщению путем уравнивания органической фазы с торием. Значение 2,5 можно объяснить соэкстракцией азотной кислоты или одновременным образованием комплексов 1:1 и 1:2 [94, 95].

Напротив, наклон, близкий к 1, был отмечен при экстракции La^{3+} , Eu^{3+} , Er^{3+} и Y^{3+} из водного раствора азотной кислоты в $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ для **6g** с короткими «мостиковыми» CH_2 -группами ($m = 1$) [56]. Эта стехиометрия была подтверждена масс-спектроскопией пикратных комплексов. Также было показано, что коэффициенты распределения увеличиваются с полярностью разбавителя: $\text{CHCl}_3 < \text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 < \text{нитробензол}$. Конкурентное извлечение одиннадцати редкоземельных элементов M^{3+} ($\text{M} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$ и Y) показало, что **6g** обладает более высокой эффективностью экстракции и лучшей внутрирядовой селективностью, чем ТОФО.

Для некоторых актинидов были получены также данные по экстракции в NPHE [16]. Результаты показали, что деалкилированное производное каликс[8]арена **6f** дает самые высокие коэффициенты распределения, и все эти соединения более эффективны по отношению к Pu^{4+} , чем к Am^{3+} .

Некоторые данные о комплексообразовании с катионами лантанидов и тория были получены в метаноле. Комплексы 1:1 обнаружены с Pr^{3+} , Eu^{3+} и Er^{3+} и соединением **6a**. Их устойчивость в диапазоне от 4,8 до 5,1 показала отсутствие значительной внутрирядовой селективности [93]. Деалкилированный аналог **6d** образует более стабильный комплекс 1:1 с европием. Комплексы 1:1 также идентифицированы с торием и лигандами **6a**, **6b** и **6h**, причем последний наиболее устойчив.

Замещение по верхнему ободу

Гораздо меньше исследований касается каликсаренов, замещенных фосфиноксидными группами по верхнему ободу.

Каликс[4]аренфосфиноксиды **7a - b** и **7d** и родственные каликс[4]аренфосфонаты **7c** и **7e** менее эффективны в тех же экспериментальных условиях, чем их замещенные по нижнему краю гомологи **6a – j** (Рис. 1.2-8) [72].

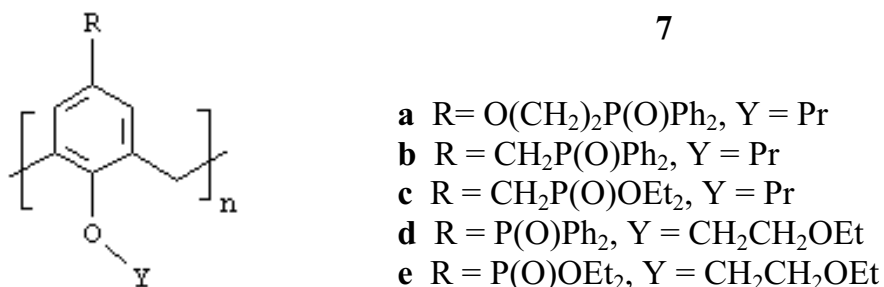


Рисунок 1.2-8 - Структурные формулы каликсаренов, замещённых фосфиноксидными группами по верхнему ободу [72]

Производные карбамоилметилфосфиноксидов

TRUEX-процесс для одновременного восстановления лантанидов и актинидов основан на фенилоктил-N,N-диизобутилкарбамоилфосфиноксиде (КМФО) (рис. 1.2-9) [97]. Было разработано несколько вариантов с использованием родственных бифункциональных нейтральных фосфорорганических соединений в США, Японии, Италии и России [89].

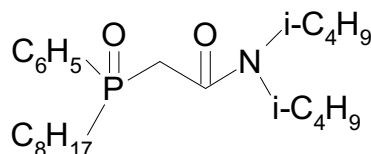


Рисунок 1.2-9 – Структурная формула фенилоктил-N,N-диизобутилкарбамоилфосфиноксида (КМФО)

Высокая экстракционная способность этих соединений по отношению к трехвалентным ТПЭ и РЗЭ известна давно, и во многих публикациях сообщается об исследованиях, касающихся влияния структуры таких соединений на их экстракционные свойства. Например, было обнаружено, что экстракционная способность диоксидов метилendifосфина по отношению к америцию и РЗЭ заметно увеличивается, когда два алкильных радикала у одного или двух атомов фосфора заменяются на арильные. При этом экстракция азотной кислоты подавляется, что позволяет проводить глубокое извлечение актинидов из растворов азотной кислоты [98].

Это явление получило название «аномальный арильный эффект упрочнения». В то же время, замена фенильных групп на алкильные снижает селективность экстракции в ряду лантанидов [99]. Извлекаемый из азотнокислой среды комплекс включает три молекулы КМФО с Am^{3+} или две молекулы КМФО с UO_2^{2+} и Pu [100]. Экстракция катионов металлов конкурирует с экстракцией азотной кислоты.

Фрагменты КМФО присоединялись к платформе каликс[n]арена либо по верхнему, либо по нижнему ободу, что позволило получить большое количество производных, тщательно изученных на предмет их экстракционных и комплексообразующих свойств [16, 101 – 106].

Замещение по верхнему ободу

Каликс[4]арены **8** и каликс[5]арен **9** (рис. 1.2-10), замещенные по верхнему ободу карбамоилфосфиноксидными группами, за исключением метоксипроизводного **8a**, все фиксируются в конусной конформации.

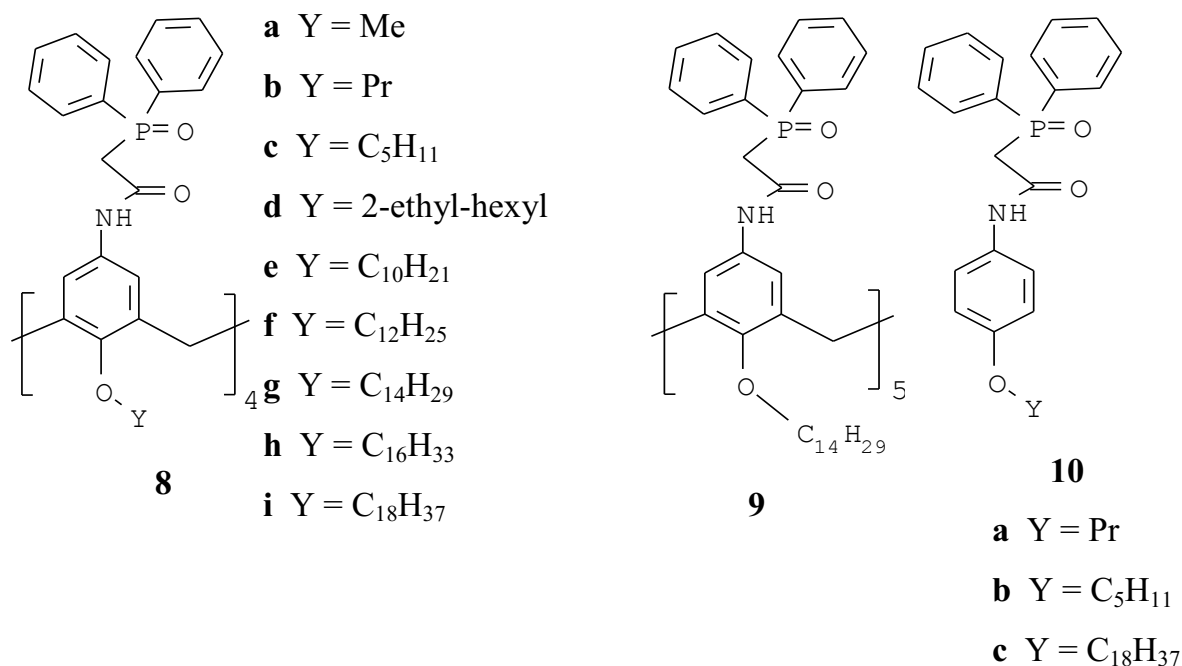


Рисунок 1.2-10 – Структурные формулы каликсаренов, замещённых карбамоилфосфиноксидными группами (**8**, **9**) по верхнему ободу, и мономерные аналоги (**10**) [16, 102 – 105]

Изучение экстракции нитратов некоторых лантанидов и тория из 1 моль/л HNO_3 в CH_2Cl_2 привело к следующим основным выводам [16, 93, 102 - 105]:

- все каликсарены более эффективны, чем КМФО, и даже более эффективны, чем родственные каликсарены, замещенные фосфиноксидными группами по нижнему ободу;
- концентрация, необходимая для достижения 50% экстракции катионов, в 10 раз ниже, чем у лучших каликсаренов, замещенных фосфиноксидными фрагментами, и варьируется от 10^{-2} до 10^{-3} моль/л для европия и от 10^{-3} до 10^{-4} моль/л для тория;
- на эффективность экстракции мало влияет количество атомов углерода в алкильных заместителях в нижнем ободу;
- существует внутрирядовая селективность, а эффективность извлечения снижается от La^{3+} до Eu^{3+} и Yb^{3+} ;
- переход от каликс[4]- к каликс[5]арену не влияет на степень извлечения этих катионов;
- сравнение с родственными ациклическими лигандами, с которыми были достигнуты гораздо более низкие уровни экстракции, подчеркивает важность структуры каликсарена;
- стехиометрия экстрагируемого комплекса составляет 1:1 с торием и 1:2 с европием.

Позже с использованием следовых количеств радиоактивного европия (10^{-6} моль/л в 0,01 моль/л HNO_3 и 4 моль/л NaNO_3) было обнаружено, что соединение **8e** ($C_L = 10^{-7}$ - 10^{-1} моль/л в CHCl_3) образует комплекс 1:1, когда концентрация лиганда в растворе низкая, и комплекс 2:1, когда отношение катиона к лиганду достигает 100 [62]. Комплексообразование лантанидов (La^{3+} , Eu^{3+} и Yb^{3+}) отслеживали с помощью УФ-абсорбционной спектрофотометрии в метаноле в присутствии 0,05 моль/л Et_4NO_3 или Et_4NCl . В обеих средах замещенные по верхнему ободу каликсарены образуют комплексы 1:1 и 2:1. Эти результаты согласуются с результатами, полученными в СЕА, где было отмечено образование в твердом состоянии биядерных комплексов, в которых сосуществуют различные способы координации иона металла [107]. Эти результаты также были подтверждены методом ESI-масс-спектрометрии [108]. Различие в устойчивости комплекса в обеих средах предполагает взаимодействие нитрат-анионов с катионом в комплексе. В соответствии с результатами экстракции наблюдалось снижение устойчивости от La^{3+} к Yb^{3+} . Однако эта тенденция контрастировала с увеличением стабильности комплекса, наблюдаемым с КМФО, из-за лантанидного

сжатия и результирующего увеличения плотности заряда от начала до конца ряда. Чтобы понять, какие структурные особенности каликсаренов, замещенных КМФО-группами, ответственны за их выдающееся поведение, соединение **8** было модифицировано. На основании данных экстракции и комплексообразования были сделаны следующие выводы:

- удаление $\text{CH}_2\text{-C=O}$ -группы между NH-группами и атомами фосфора или включение дополнительной метиленовой группы между верхним ободом каликсарена и амидной группой снижает экстракцию Eu (III);
- замена фенильных групп на гексильные у атомов фосфора не снижает эффективность экстракции, но приводит к полному исчезновению селективности [104];
- постепенная замена КМФО в широком ободе на *трет*-бутил снижает экстракционные свойства соединения **8b**;
- замена пропоксигрупп соединения **8b** на одну, две, три и четыре метоксигруппы (рис. 1.2-11), приводящая к значительной структурной гибкости каликсарена, также приводит к снижению экстракции европия, за исключением соединения **11b** с двумя метоксигруппами в соседних положениях, которое извлекает европий лучше, чем **8b**.

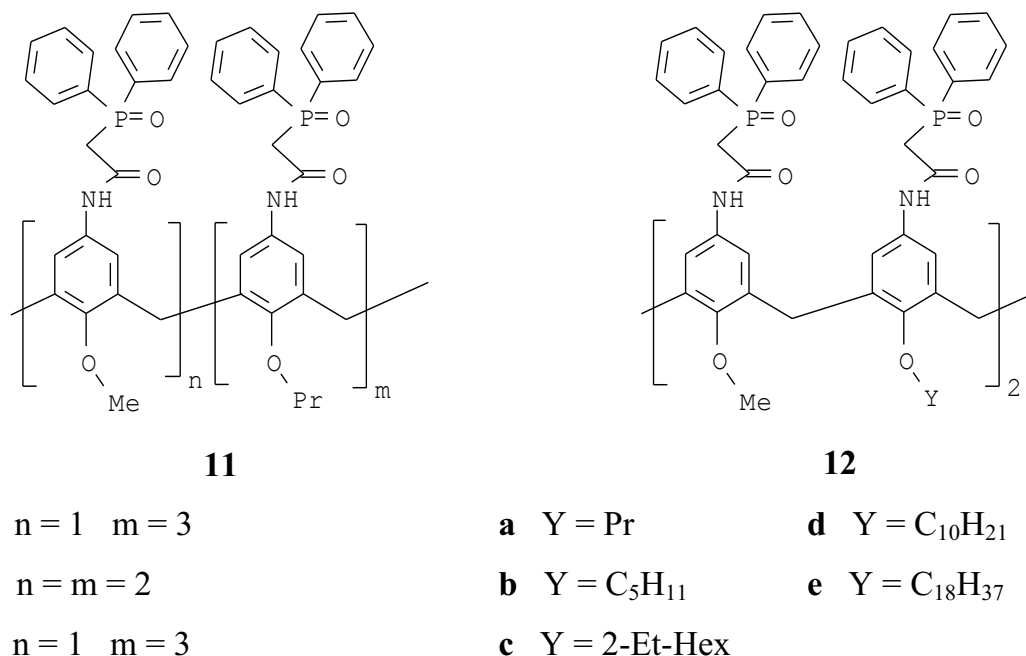
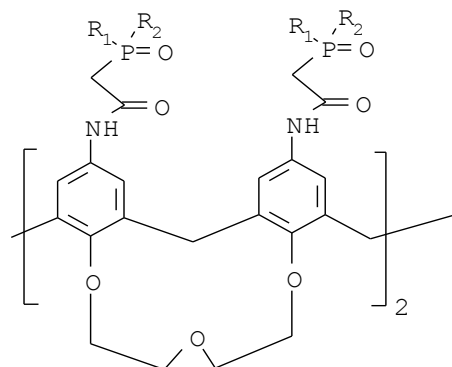


Рисунок 1.2-11 – Структурные формулы каликсаренов, замещённых по верхнему ободу КМФО-группами

Структурно-жесткое соединение **13a** (Рис. 1.2-12), существующее в практически идеальной C_{4v} -симметричной конформации благодаря присутствию двух колец крауна в нижнем ободу, экстрагирует лёгкие лантаниды и актиниды с величинами D вплоть до 1000 при концентрации 10^{-3} моль/л [104].



13

- a** $R_1 = R_2 = \text{Ph}$
- b** $R_1 = \text{Ph}, R_2 = \text{OEt}$
- c** $R_1 = R_2 = \text{OEt}$

Рисунок 1.2-12 – Формула структурно-жесткого производного **13a** и его аналогов

Замена КМФО-фрагментов в этих каликсаренах на фосфонатные группы приводит к значительному снижению коэффициентов распределения (Рис. 1.2-13).

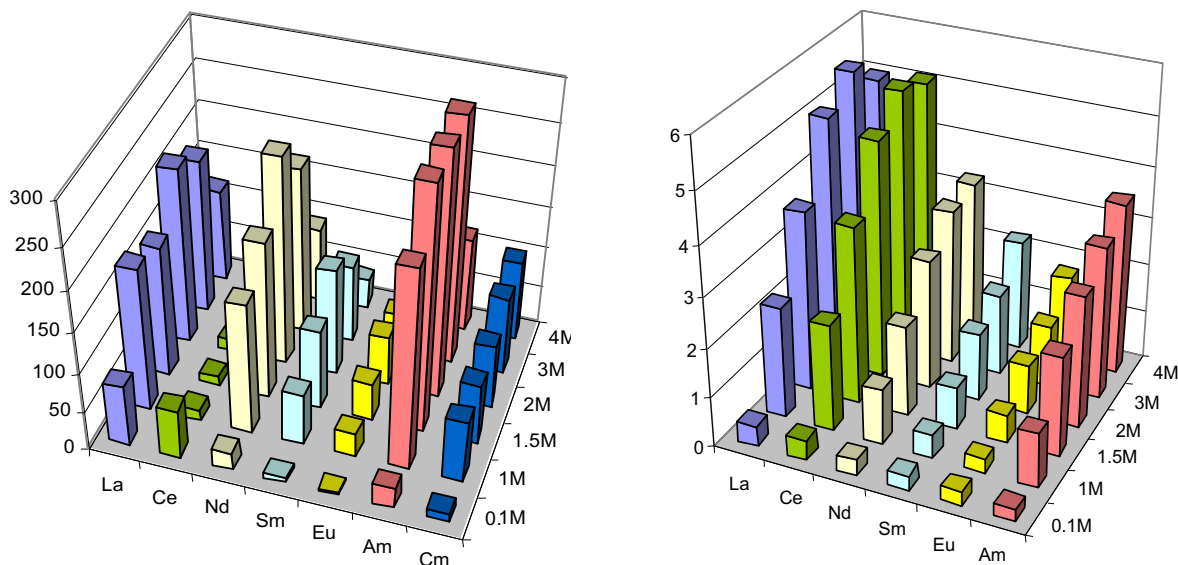


Рисунок 1.2-13 – Экстракция лантанидов (10^{-5} моль/л) и америция (следовые кол-ва) соединениями **13b** (слева) и **13c** (справа) (10^{-3} моль/л) в NPHE в широком интервале концентраций азотной кислоты [104]

Для соединения **13b** коэффициенты распределения сравнимы с коэффициентами распределения каликсаренов, замещенных КМФО. Более того, это соединение представляет особый интерес, поскольку оно обеспечивает наилучшее извлечение

америция. Однако резкое снижение экстракционной способности наблюдается, когда все фосфиноксиды замещаются фосфонатами ($D < 6$ для **13c**).

Замещение по нижнему ободу

Присоединение КМФО-групп к нижнему ободу *n*-трет-бутил-, *n*-H- и *n*-трет-октил-каликс[4]аренов позволило получить новую серию соединений **14a-i** (рис. 1.2-14), различающихся количеством CH_2 -фрагментов между фенольными атомами кислорода и группами КМФО [106].

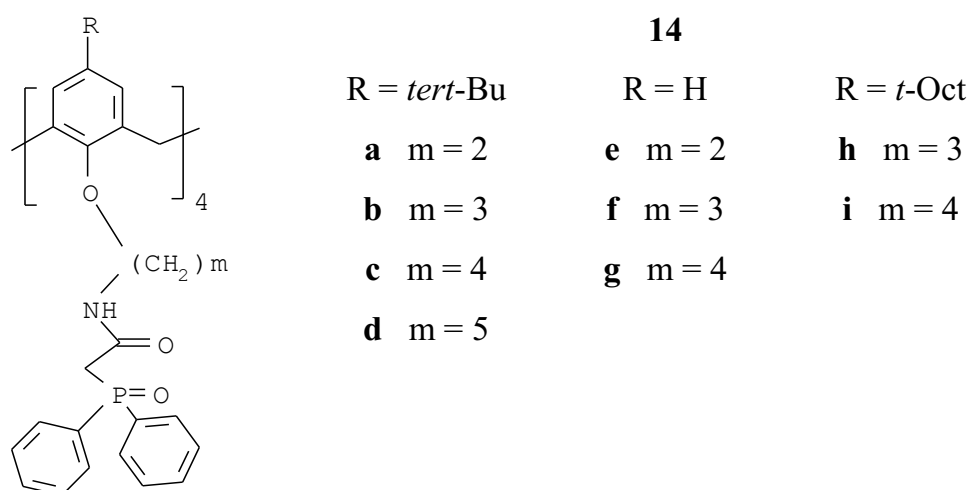


Рисунок 1.2-14 – Структурные формулы каликсаренов, замещённых КМФО-группами по нижнему ободу [106]

Исследование экстракционных свойств данных соединений при извлечении целевых элементов из 1 моль/л HNO_3 в дихлорметан показывает, что они чрезвычайно эффективны для тория, даже больше, чем их аналоги, замещённые по верхнему ободу. Однако европий извлекается в меньшей степени. Оптимальное количество CH_2 -фрагментов - 3 или 4. Степень извлечения сравнима для La^{3+} и Eu^{3+} , но снижается для Yb^{3+} . Наклоны графиков $\log D$ vs $\log[L]_{\text{org}}$ близки к 1, что указывает на то, что катионы извлекаются как комплексы 1:1, в отличие от экстракции аналогами, замещёнными по верхнему ободу. Эффективность экстракции очень близка для соединений **14a - d** и **14h**, **14i**, но *n*-деалкилирование (соединения **14e - g**) приводит к снижению эффективности экстракции. Определение природы и констант устойчивости комплексов в метаноле подтвердило образование только комплексов 1:1 с одинаковой устойчивостью независимо от лантанидов или лиганда.

Коэффициенты распределения трехвалентных лантанидов и актинидов, а также Pu (IV) из 1 моль/л HNO_3 в NPHE низкие, за исключением соединения **14c** ($m = 4$), но даже для этого соединения они ниже, чем для соответствующих каликс[4]аренов, замещенных КМФО по верхнему ободу [102]. Производные **14a**, **14b** и **14d** ($m = 2, 3$ и 5) обладают низкой внутрирядовой селективностью и низким сродством к актинидам по сравнению с лантанидами. Коэффициенты распределения лантанидов уменьшаются с увеличением атомного номера элемента для соединения **14a**. Напротив, для соединений **15b** и **15d** наблюдается небольшое увеличение коэффициентов распределения в ряду лантанидов. Соединение **14c** эффективнее остальных извлекает неодим, самарий и европий. Сравнение каликсаренов с одинаковой длиной цепи ($m = 4$) показывает, что n -замещение Н на бутильную или октильную группу приводит к увеличению коэффициентов распределения (с увеличением липофильности) и селективности. Сродство к европию в ряду обнаружено для соединения **14i**, тогда как высокие коэффициенты распределения для америция получены с соединением **14c**.

Мицеллярная экстракция как альтернатива традиционному методу

Мицеллярная экстракция (МЭ) - это разновидность гомогенной экстракции, в которой предорганизованные растворы поверхностно-активных веществ играют роль экстрагентов. Известно, что растворимость неионных и цвиттерионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) подавляется при достижении температуры выше так называемой температуры точки помутнения. Выше этой точки гомогенная мицеллярная система разделяется на макрофазы. Это свойство также может проявляться при изменении pH или ионной силы раствора. Таким образом, в основе метода лежит процесс мицеллообразования, который протекает в определенном для каждого поверхностно-активного вещества интервале температур, и его основными характеристиками являются:

- крафт-точка (нижний предел температуры, ниже которого растворимость поверхностно-активного вещества больше не достаточна для образования мицелл),
- точка помутнения (верхний предел температуры, за которым следует разделение гомогенной мицеллярной системы на макрофазы),

- критическая концентрация мицелл (концентрация поверхностно-активного вещества, при которой мицеллы стабильны в растворе и существуют в значительных количествах в термодинамическом равновесии с несвязанными молекулами) [109].

Применение МЭ для выделения металлов было впервые предложено Ватанабе в 1976 году. Ранее этот метод широко использовался в качестве первой стадии очистки протеинов [110]. Краткий обзор применения МЭ для выделения металлов был опубликован в 1982 г. [111], но исчерпывающее описание процесса появилось в публикации [112] в 1985 г.

Первые данные по экстракции лантанидов методом МЭ с 8-гидроксихинолином в качестве хелатирующего агента и Тритоном X-114 были опубликованы в 2001 г. [113]. Экстракцию Er (III) 2-(3,5-дихлор-2-пиридилазо)-5-диметиламинофенолом в качестве хелатирующего агента и PONTE-7.5 в качестве поверхностно-активного вещества проводили Silva et al. в 1997 г. [114]. Позже аналогичная процедура была использована для концентрирования Dy (III) в моче [115].

Хорошо известна способность различных макроциклических соединений, обладающих большими структурными полостями, в частности каликсаренов, образовывать различные коллоидные агрегаты (ассоциаты, мицеллы, кластеры) в воде за счет гидрофобных взаимодействий.

Образование агрегатов (от 3 - 30 нм до 10^3 нм в диаметре) наблюдалось для некоторых водорастворимых катионных каликсаренов. Этот процесс напоминает образование мицелл в коллоидных поверхностно-активных веществах и может характеризоваться критической концентрацией агрегатов, которая аналогична критической концентрации мицелл для амфифильных поверхностно-активных веществ [116]. Механизмы ассоциации для этих соединений различны. Как минимум две модели ассоциации считаются типичными для амфифильных молекул [117]. Амфифильные каликс[4]арены, оксиэтилированные по нижнему ободу, были синтезированы и исследованы в 2010 г. [118, 119]. Привлекательность соединений заключается в возможности наблюдать многотипную ассоциацию из-за одновременного присутствия гидрофобных фрагментов, ароматических колец и полостей в одной молекуле. Установлено, что в системах «каликсарен – Тритон X-100» агрегационное поведение заключается в образовании мелких мицеллоподобных агрегатов, характерных для неионных поверхностно-активных веществ, и крупных пластинчатых агрегатов.

Использование аналогичных смесей на основе *n*-сульфонато-тиакаликсарена, тетрасульфонатометилированного каликс[4]резорцинарена и каликс[4]резорцинарен-фосфоновой кислоты для мицеллярной экстракции Ln (III), Gd (III) и Yb (III) показало умеренную эффективность мицеллярной экстракции такими хелатирующими агентами [120].

1.3 Выделение и концентрирование радионуклидов из карбонатно-щелочных сред

Карбонатно-щелочные среды за последние годы стали более актуальны как альтернатива существующим экстракционным технологиям, основанным на работе с азотнокислыми растворами. Несмотря на все достоинства PUREX-процесса, контакт азотной кислоты с органическим экстрагентом может привести к возникновению взрыво- и пожароопасных ситуаций, чего не происходит в случае использования карбонатно-щелочных сред. При переработке ОЯТ в карбонатно-щелочной среде также образуются радиоактивные отходы, но уже щелочные. Они содержат цезий, стронций, минорные актиниды и технеций, как, например, те, что были накоплены в результате реализации атомных проектов и в России (ФГУП «ПО «Маяк»), и в США (Хэнфорд, Саванна-Ривер, Вест-Велли и Окридж). По объёму их гораздо меньше, чем азотнокислых, однако они представляют собой пульпы сложного химического и радионуклидного состава, поэтому их переработка требует гораздо больших усилий.

Ещё в начале 1970-х годов XX века впервые появились публикации, в которых была показана возможность практического осуществления экстракционного выделения урана и ТУЭ из ОЯТ и их очистки от продуктов деления.

Первоначально в основу новой концепции переработки уранового ОЯТ была заложена идея растворения ОЯТ в Na_2CO_3 в присутствии окислителей (O_2 , H_2O_2 , O_3) для перевода урана из четырёх- в шестивалентное состояние (ТИТ-процесс и усовершенствованный ТИТ-процесс, Япония). При этом уран уходит в карбонатный раствор, а большая часть ПД и нерастворимые в карбонатных средах лантаниды и актиниды концентрируются в нерастворимом остатке. После очистки урансодержащего карбонатного раствора от соразтворённых ПД уран выделялся в виде карбоната уранила [121 – 124, 125, 126]. Эта схема впоследствии была развита в США (LANL-процесс, Лос-Аламосская Национальная Лаборатория, США) и уже включала стадию волоксидации ОЯТ, а также фракционирование урана и ПД (Sr, Ba, Cs, U (VI) – Np, Pu, Am – нерастворимые ПД) [127 - 132]. В дальнейшем схема расширялась за счёт включения в неё более эффективных методов очистки урана и плутония от растворимых ПД [125, 133].

В России для решения задачи безопасной переработки ОЯТ в РХТУ им. Д.И. Менделеева совместно с Институтом физической химии и электрохимии

им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН) была разработана концепция КАРБЭКС-процесса (от словосочетания «КАРБонатная ЭКСтракция») [10, 134 – 140], распространённая в дальнейшем на переработку оксидного уран-плутониевого ОЯТ [141]. В КАРБЭКС-процессе используется экстракционный карбонатный аффинаж U (VI) и Pu (VI) с помощью карбоната четвертичного аммониевого основания (ЧАО) и твёрдофазная реэкстракция карбонатных соединений урана и плутония из органической фазы. Схема предусматривает также возможность проведения процесса экстракционного фракционирования ПД (минорные актиниды и трёхвалентные РЗЭ). Используемые экстракционные методы очистки позволяют достичь высоких коэффициентов очистки от ПД (10^5 - 10^6). Одно из приложений КАРБЭКС-процесса – это технология переработки фторидного огарка газифторидной технологии переработки уранового и уран-плутониевого ОЯТ, получившая название КАРБОФТОРЭКС-процесса (от словосочетания «КАРБонатно-ФТОРидная ЭКСтракция») [142 - 144].

Химия КАРБЭКС-процесса широко изучается, особенно – процессы окислительного растворения оксидов урана в карбонатных растворах и экстракционного выделения урана солями ЧАО.

Состояние комплексов U (VI), которые образуются при растворении оксидов урана в водных карбонатных средах, было подробно изучено в работах [145 - 149]. Методами производной электронной спектроскопии в УФ и видимой области спектра было показано образование полиядерных соединений урана различного состава. Было установлено, что для карбонатно-пероксидных комплексов урана характерно протекание процессов полимеризации, в то время как карбонатные комплексы полимеризованы меньше и, следовательно, менее растворимы.

Данные по экстракции карбонатных комплексов U (VI) солями ЧАО обобщены в обзоре, представленном в монографии [150]. В качестве экстрагентов выступают карбонаты метилтриалкиламмония. В зависимости от варьируемых условий экстракции, в органической фазе наблюдаются два наиболее устойчивых соединения состава – $(R_4N)_4[UO_2(CO_3)_3]$ (преимущественная область существования – $pH = 9 - 12$) и $(R_4N)_2[UO_2(CO_3)_2]$ (преимущественная область существования – $pH = 7,5 - 8,5$). В области $pH = 6,5 - 7,5$ отмечается экстракция полиядерных комплексов, наиболее устойчивый из которых – $[(UO_2)_3(CO_3)_4]^{6-}$.

Что касается экстракции карбонатно-пероксидных комплексов, то они образуют в органической фазе соединения состава $(R_4N)_4[UO_2(O_2)(CO_3)_2]$ и даже $(R_4N)_6[UO_2(O_2)(CO_3)_4]$, если концентрация U (VI) в равновесной органической фазе превышает 70 г/л [151].

Особенности некоторых радионуклидов, извлекаемых из карбонатно-щелочных сред

Основными факторами, определяющими состояние актинидов в карбонатно-щелочных растворах, являются комплексообразование, гидролиз, образование полимерных, частично гидролизированных форм при повышении концентрации металлов более $10^{-4} - 10^{-3}$ моль/л и низкой степени закомплексованности, а также вероятность реализации окислительно-восстановительных переходов.

Гидроксильные и карбонатные ионы, в целом, выступают в качестве комплексообразователей актинидов, причём стабилизация актинидов в той или иной степени окисления оказывает сильное влияние на эффективность прохождения процессов осаждения или экстракции при выделении этих радиоактивных элементов растворов. В карбонатных растворах окислительно-восстановительные потенциалы актинидов уменьшаются, поэтому америций, например, может стабилизироваться в этих условиях в форме Am (IV).

Гидроксиды *трёхвалентных актинидов* склонны к гидролизу. Известно, что уже при $pH \sim 4 - 6$ Am (III) переходит в комплексы состава $AmOH^{2+}$ и $Am(OH)_2^+$ [152 - 162], причём значения констант устойчивости для таких комплексов оцениваются в различных литературных источниках в интервале $5 \cdot 10^6 - 10^{10}$ и $10^{20} - 10^{22}$ соответственно. Уже при $pH \sim 3$ идёт гидролиз гидроксидов Nr (III) и Pu (III). Гидроксиды Am (III) и Pu (III) склонны к образованию коллоидных растворов как результата пептизации.

Гидроксиды трёхвалентных Nr и Pu неустойчивы в щелочных средах. Гидролиз становится заметным уже при $pH \sim 3$. Оценка констант гидролиза при этом осложнена из-за быстрого окисления кислородом воздуха и полимеризации.

С увеличением pH четырёхвалентный америций начинает диспропорционировать с образованием форм Am (III) и Am (V). Несмотря на то, что значение константы первой степени его гидролиза не определены, для Nr и Pu такие величины неоднократно

перепроверены в различных исследованиях и находятся в пределах значений 0,03 – 0,09 [153 - 157].

Am (III) образует анионный комплекс в 10%-ном растворе K_2CO_3 [163, 164]. В работе [164] в качестве формы существования Am (III) в относительно концентрированных карбонатных растворах предложен анион $[Am(OH)(CO_3)_3]^{4-}$. В разбавленных растворах существует форма $[Am(CO_3)_2]^-$ [165]. Для анионов плутония и нептуния в концентрированных карбонатных растворах определены формы $[M(OH)_4CO_3]^{2-}$ [45].

Исследования подтверждают существование в растворах при концентрации гидроксид-ионов в 0,1 – 0,5 моль/л соединений состава $MeAmO_2(OH)_2 \cdot nH_2O$ ($Me = Li, Na, K, n = 2 - 3$) [166], а при концентрации до 2 моль/л - гидролизированных форм Am (V) $AmO_2(OH)_2^-$ и $MeAmO_2(OH)_3^{2-}$.

Наиболее изучен гидролиз Np (V): гидроксид Np (V) образуется уже при $pH \sim 7,5$ и продолжает вплоть до $pH \sim 9$ [153, 167, 168]. В зависимости от концентрации карбонат-ионов гидроксид Np (V) превращается в формы $[NpO_2CO_3]^-$, $[NpO_2OHCO_3]^{2-}$ и $[NpO_2OH(CO_3)_2]^{4-}$. Дальнейшее возрастание концентрации CO_3^{2-} приводит к последовательному превращению $[NpO_2OHCO_3]^{2-}$ в анион $[NpO_2OH(CO_3)_2]^{4-}$, который, как предполагается, осаждается при $[CO_3^{2-}] > 2$ моль/л.

На долю формы PuO_2^+ при $pH \sim 3 - 5$ приходится до 95% Pu (V). При $[OH^-] \sim 10^4$ моль/л катион PuO_2^+ принимает одну группу OH при с образованием PuO_2OH [169, 170]. Она составляет в растворе оставшиеся 5%. При $pH \sim 7$ Pu (V) полностью переходит в нейтральную форму, константа устойчивости для такого нейтрального комплекса близка к значению, полученному для Np (V) [171, 172]. В то же время в литературных источниках отмечено существование анионной формы Pu (V) при том же значении pH [173].

Шестивалентные формы актинидов склонны к гидролизу в большей степени, чем пятивалентные благодаря большей величине заряда, а образующиеся при этом продукты гидролиза полимеризуются с образованием форм $(AnO_2)_n(OH)_m^{(2n-m)+}$. Преобладающие формы и их состав зависят от pH раствора, однако самостоятельно эти формы выделить не получилось.

Комплексы шестивалентных актинидов (нептуния и плутония) $[AnO_2(OH)_2CO_3]^{2-}$, $[AnO_2(OH)CO_3]^-$ и $[AnO_2(CO_3)_2]^{2-}$ существуют в растворах при относительно низкой

концентрации карбонат-ионов [45]. С увеличением концентрации $[\text{CO}_3^{2-}]$ больше $\sim 0,4$ моль/л идёт образование растворимых трикарбонатов AnO_2^{2+} . Чем меньше $[\text{CO}_3^{2-}]$, тем менее устойчивы ионы $[\text{AnO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ и тем сильнее они диссоциируют на моно- и дикарбонатные формы. Константы устойчивости трикарбонатных комплексов An (VI) различаются в широком интервале (10^{18} - 10^{23}).

Экстрагенты для извлечения цезия (и стронция) из карбонатно-щелочных сред

В 1982 г. Изатт использовал *n*-трет-бутилкаликс[*n*]арены для переноса цезия из щелочной (1 моль/л) среды через объёмные жидкие мембраны, сделанные из смеси разбавителей, способных растворять эти соединения: хлористого метилена, четырёххлористого углерода и дихлорметана. Приемлемые для практического применения величины скорости переноса цезия через мембрану достигаются только при $\text{pH} > 12$. Тетрамер, гексамер и октамер ($n = 4, 6$, и 8 , соответственно) показали высокую селективность по отношению к цезию. Скорость переноса возрастает с уменьшением размера каликсарена, и наилучший результат был получен для *n*-трет-бутилкаликс[4]арена [47, 48], который при концентрации 10^{-3} моль/л способен количественно извлекать даже следовые количества цезия из растворов NaOH вплоть до $[\text{OH}] = 15$ моль/л. Избирательность Cs/K и Cs/Na в таких системах составляет 7500 и $> 100\,000$, соответственно, что подтверждается методами ЯМР спектроскопии (^1H) органической фазы (хлороформ) после контакта с 6 моль/л NaOH. Резорцин[4]арены также показывают высокую избирательность по отношению к цезию при экстракции из щелочных сред ($\text{pH} = 12$), например, в бензол [174].

За последние десятилетия проведено множество исследований по использованию каликсаренов и их производных (например, каликсарен-краун-эфиров) для экстракции цезия из водных растворов [175].

Большая часть работ по экстракции цезия из щелочных отходов – это разработка CSSX-процесса (США), первично получившего название Cesium Solvent Extraction (CSEX) – процесса. Он был разработан ещё в 1990-х гг. в Окриджской Национальной Лаборатории специально для выделения цезия из щелочных ВАО и в 2002 году был переименован в Caustic-Side Solvent Extraction (CSSX) [176]. Состав экстрагирующей смеси довольно сложен: каликс[4]арен-бис-(трет-октилбензо-краун-6) (BOBCalixC6, Рис. 1.3-1) использовался непосредственно как экстрагент, 1-(2,2,3,3-

тетрафторпропокси)-3-(4-сек-бутилфенокси)-2-пропанол (Cs-7SB) и триоктиламин (ТОА) – как модификаторы Изопар L – как органический разбавитель [177].

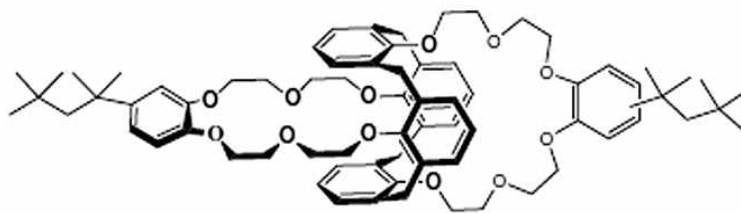
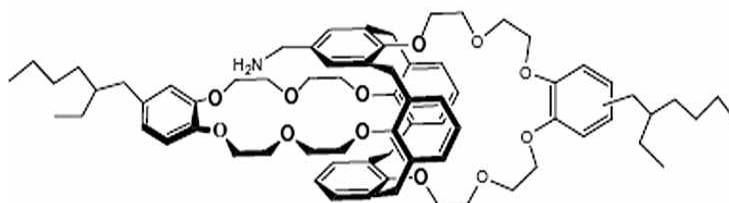
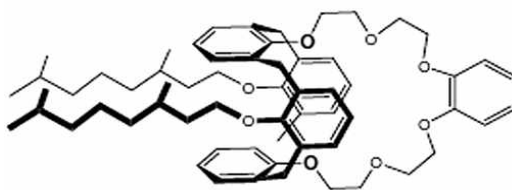


Рисунок 1.3-1 – Структурная формула каликс[4]арен-бис-(*трет*-октилбензо-крауна-6) (BOBCalixC6)

CSSX-процесс был впервые протестирован в Аргоннской Национальной Лаборатории, а затем проверен серией опытов на модельных растворах ВАО Саванна-Ривер и на реальных отходах [37 - 40] и усовершенствован путём замены малорастворимого в промышленных разбавителях экстрагента: новые реагенты - каликс[4]арен-бис[4-(2-этилгексил)бензо-краун-6] (ВЕНВCalixC6) и каликс-краун MaxCalix (Рис. 1.3-2) проявили большую растворимость [178, 179].



ВЕНВCalixC6



MaxCalix

Рисунок 1.3-2 – Структурные формулы каликс[4]арен-бис[4-(2-этилгексил)бензо-крауна-6] (ВЕНВCalixC6) и каликс-крауна MaxCalix

В ходе дальнейших поисков лишь два экстрагента нашли применение в CSSX-процессе нового поколения: 5-аминометил-каликс[4]арен-бис[4-(2-этилгексил)бензо-краун-6] АМВЕНВ (аминозамещённый ВЕНВCalixC6) и MaxCalix, поскольку проявили большие коэффициенты распределения цезия, лучшие гидравлические свойства и хорошую устойчивость к изменению состава отходов [179 - 184].

Идея фракционирования отходов и выделения цезия и стронция в отдельную фракцию для дальнейшего захоронения в геологических формациях привела к разработке процесса, аналогичного тому, что применяется для кислых сред (FPEX-процесс). Он основан одновременно на SREX- и CSSX-процессах [185, 186], и в нём используются 4,4'(5')ди(трет-бутил)циклогексано-18-краун-6 (ДТБЦГ18К6), BOBCalix6, Cs-7SB и липофильные карбоновые кислоты (2-*n*-додецил-2-метил-миристиновая (DMMA), 2-*n*-гептил-2-метил-нонановая (HMNA), 2-*n*-гептил-нонановая (HpNA) и 2-*n*-гексил-декановая (HxDA) кислота) в Изопаре L. Необходимость добавления в экстракционную смесь карбоновой кислоты объясняется её синергетным эффектом в паре с ДТБЦГ18К6. Также она снимает обнаруженный антагонизм между действием ДТБЦГ18К6 и BOBCalix6.

Экстрагенты для извлечения актинидов и некоторых осколочных элементов из карбонатно-щелочных сред

Одна из первых попыток изучить экстракцию актинидов из щелочных сред относится к началу 70-х гг., когда было установлено, что соли аминов склонны образовывать координационные соединения с катионами металлов [187]. Значительный вклад в развитие данного направления был сделан научной группой под руководством Б.Ф. Мясоедова: большая серия работ посвящена экстракционному выделению актинидов из карбонатно-щелочных сред, а также вопросам разделения трансплутониевых и редкоземельных элементов и внутригруппового разделения трансплутониевых элементов. В качестве объектов исследования были изучены алифатические амины и соли ЧАО [188 - 193], β -дикетоны [194 - 196], производные фенолов - алкилпирокатехины [197 - 199] и алкил-аминометилфенолы [200].

Уже тогда было установлено, что экстракция первичными аминами может быть использована для количественного извлечения америция, кюрия и европия [188] (Рис. 1.3-3).

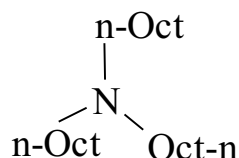
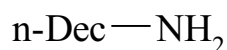
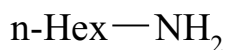


Рисунок 1.3-3 – Структурные формулы аминов, использованных для экстракции ТПЭ и РЗЭ

В ряду аминов - первичных (*n*-гексиламин, *n*-дециламин (ДА)), вторичных (ди-*n*-октиламин (ДОА)) и третичных (три-*n*-октиламин (ТОА)) при концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \leq 2,0$ моль/л экстракционная способность по отношению к америцию падает: наибольшей эффективностью обладает *n*-дециламин, значительно хуже – ДОА (ТОА) [189], причём большое значение играет роль разбавителя. Так, *n*-дециламин проявляет большую эффективность в хлороформе, нежели в спиртах или кетонах, извлекая металлы в форме ионного ассоциата $(\text{RNH}_3)\text{Me}(\text{CO}_3)_3$.

Важен также состав водной фазы: оптимальное значение pH для эффективной экстракции америция из карбонатных растворов – 8, и замена катиона в бикарбонате с аммония на калий практически не влияет на извлечение америция, в то время как переход к раствору K_2CO_3 и смещение, таким образом, pH в более щелочную область, ведёт к изменению состава экстрагируемого соединения и снижению значений коэффициента распределения америция. Что касается избирательности по отношению к РЗЭ, для первичных аминов она невелика: в системе «1 моль/л NH_4HCO_3 – 0,2 моль/л ДА - хлороформ» фактор разделения Am/Eu всего 3 [190], зато есть возможность отделить ТПЭ от тория и плутония ($\beta_{\text{Am/Me}} = 10$) или от урана ($\beta_{\text{Am/U}} = 10^3$). В целом же эффективность извлечения падает в ряду:



Наиболее изученной солью ЧАО применительно к экстракции актинидов и РЗЭ является хлорид N-метил-N,N,N-триоктиламмония (МТОА) Aliquat 336 (Рис. 1.3-4). Впервые способность ТПЭ и РЗЭ экстрагироваться с помощью ЧАО из щелочных растворов NaOH в присутствии α -оксикарбоновых кислот была показано ещё в 1978 году.

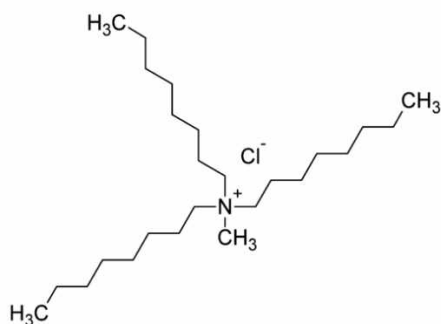


Рисунок 1.3-4 – Структурная формула Aliquat 336

Тогда же научной группой под руководством акад. Б.Ф. Мясоедова было установлено, что раствор Aliquat 336 в циклогексане в присутствии 0,025 моль/л винной кислоты количественно извлекает америций и европий из щелочных сред [191]. В качестве комплексонов использовались ЭДТА, ДТПА, ДОБТА и другие соединения. Экстракционная эффективность в изучаемых системах падает в ряду $\text{Me}^{(\text{III})} > \text{Me}^{(\text{IV})} > \text{Me}^{(\text{V})} > \text{Me}^{(\text{VI})}$, что позволило сделать вывод о возможности проведения группового выделения ТПЭ в III-валентном состоянии [192] и разделения пар Am/U, Ac/U, Am/Pu.

Что касается эффективного разделения актиния, америция и европия путём варьирования условий экстракции, то этот путь был признан малоперспективным. Изучение экстракции микро- и макроколичеств европия раствором Aliquat 336 в циклогексане из щелочных тартратных растворов показало, что увеличение концентрации NaOH при постоянной концентрации $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ведёт к снижению эффективности экстракции европия - за счёт образования труднорастворимых гидроксокомплексов, как и переход к концентрациям европия свыше 10^{-3} моль/л – за счёт образования неэкстрагируемых, склонных к полимеризации ассоциатов вида $[\text{Eu}(\text{OH})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]^{2-}$ [193].

Порядок изменения значений коэффициентов распределения III-валентных актинидов: $\text{Am} > \text{Cm} > \text{Cf} > \text{Bk}$ при извлечении их с помощью солей ЧАО аналогичен таковому для β -дикетон-ов (Рис. 1.3-5).

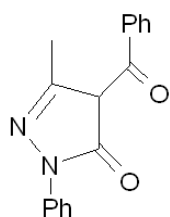


Рисунок 1.3-5 – Структурная формула 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолона-5 (ФМБП)

Наиболее изученный из них – 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолон-5 (ФМБП). Лучшие результаты были получены для раствора этого соединения в метилизобутилкетоне (МИБК) при извлечении элементов из карбонатных сред в форме $\text{MeФМБП}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [10].

Было установлено, что β -дикетоны количественно экстрагируют трёхвалентные ТПЭ и РЗЭ из слабощелочных растворов ($\text{pH} \leq 13$) в присутствии карбонат-ионов в виде внутрикомплексных соединений [195]. Ряд изменения экстракционной эффективности β -дикетонов по отношению к металлам в различных степенях окисления также дублирует таковой для солей ЧАО: $\text{Me}^{(\text{III})} > \text{Me}^{(\text{IV})} > \text{Me}^{(\text{VI})}$. При этом высокие факторы разделения достигаются при отделении РЗЭ и ТПЭ от Th (IV), Pu и U (VI) [194]. Внутривидовая избирательность экстракционных систем на основе β -дикетонов невелика, однако был разработан метод разделения весовых количеств америция и кюрия, основанный на извлечении кюрия из щелочных растворов пиродифосфатов аммония и натрия с использованием раствора 0,1 моль/л ФМБП в хлороформе с фактором разделения $\beta (\text{Am/Cm}) = 60$ [196], а в оксалатной среде (0,3 моль/л) раствор 0,1 моль/л ФМБП в МИБК позволяет разделить трёх- и четырёхвалентные актиниды при $\text{pH} = 7 \div 8,5$: $\beta (\text{Am,Cm/Pu}^{\text{IV}}) = 1,3 \cdot 10^2$ [195].

Вышеперечисленные соединения экстрагируют актиниды и РЗЭ из растворов с концентрацией карбонат-ионов до 1 моль/л. Для расширения границ применимости нужны другие классы соединений, например, алкилпирокатехины, наилучшими из которых для экстракционных целей были признаны 4(α,α -диоктил)пирокатехин (ДОП), а также техническая смесь моно- и дидецилпирокатехинов (ТАП) [197, 198] (Рис. 1.3-6).

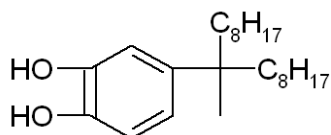


Рисунок 1.3-6 –

Структурная формула 4(α,α -диоктил)пирокатехина (ДОП)

ДОП обнаруживает высокую экстракционную способность по отношению к элементам, находящимся в виде гидратированных ионов, и одним из реагентов, удерживающих легкогидролизующиеся элементы в щелочном растворе в растворимой форме, является карбонат-ион.

В отличие от Aliquat 336, его рабочая область находится в более щелочном диапазоне: 2 – 10 моль/л NaOH, а коэффициенты разделения Am/Eu – выше: порядка 20 в 2 моль/л NaOH при экстракции системой « 10^{-4} моль/л ДТПА – 0,04 моль/л ДОП – толуол». В слабощелочных растворах (0,5 моль/л NaOH) на экстракционную эффективность влияют свойства используемого разбавителя, эффективность извлечения Am и Eu падает в ряду: циклогексан > декан > толуол > хлороформ > октиловый спирт. В области высокой щёлочности (5 моль/л NaOH) экстракция остаётся низкой только для

октилового спирта. Варьируя концентрацию щелочи в карбонатных растворах, можно добиваться количественного извлечения элементов из насыщенного раствора K_2CO_3 с помощью ДОП [188]. ДОП был признан эффективным экстрагентом для переработки жидких щелочных солевых отходов, поскольку с его помощью достигается не только извлечение, но и многократное концентрирование америция, а фактор его отделения от железа, например, составляет порядка 10^4 [199].

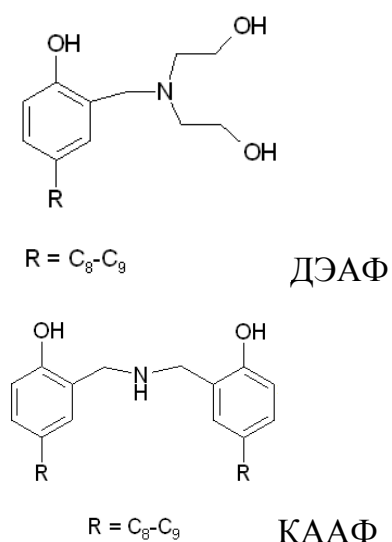


Рисунок 1.3-7 – Структурные формулы 5-алкилбензилдиэтаноламина (ДЭАФ) и бис(2-окси-5-алкилбензил)амин (КААФ)

Аминотимильные производные алкилфенолов не уступают алкилпирокатехинам по своей экстракционной способности. Среди наиболее известных экстрагентов – 5-алкилбензилдиэтаноламин (ДЭАФ) и его димерный аналог бис(2-окси-5-алкилбензил)амин (КААФ) (Рис. 1.3-7).

Ряд экстракционной эффективности у данных соединений аналогичен аминам, β-дикетонам и алкилпирокатехинам, но, в отличие от последних, они не восстанавливают Am (IV, V) до Am (III) и способны извлекать металлы при более высоких значениях pH и концентрациях карбонат-ионов.

В 90-х гг. XX века было установлено, что ряд олигомеров алкилфенолов, содержащих атомы N, S, O, также способен эффективно экстрагировать трёхвалентные ТПЭ из карбонатных растворов. Хорошим примером могут служить N-содержащий олигомер ЯРБ, O-содержащий «октофор» (10S) и S-содержащий реагент 101K [200] (Рис. 1.3-8).

Эти соединения склонны к образованию хелатов и, являясь слабыми кислотами, взаимодействуют с катионами металлов только в щелочных средах. Известно о существовании высокопрочных комплексов ТПЭ с ЯРБ $[Me(CO_3)_2(OH)]^{2-}$, константы устойчивости которых достигают порядка 10^5 . Экстракционная эффективность ЯРБ не зависит от концентрации металла вплоть до 10^{-3} моль/л. Сверх этой концентрации

отмечаются процессы полимеризации европия в водной фазе. Самые высокие коэффициенты распределения были получены для N-содержащего олигомера ЯРБ ($D_{Am} \sim 100$), а для его O-содержащего аналога $10S > 10$.

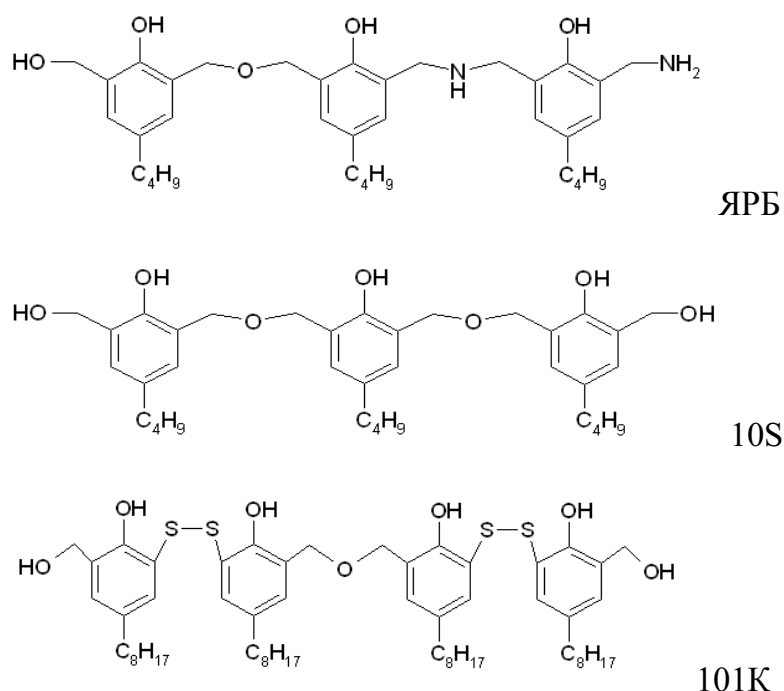


Рисунок 1.3-8 – Структурные формулы N-, S-,O-содержащих олигомеров алкилфенолов

Значения коэффициентов распределения актинидов при экстракции растворами 0,1 моль/л ЯРБ из 1 моль/л K_2CO_3 ($pH = 13,4$) уменьшаются в ряду: $Am > Cf > Cm > Pu > Np > Pa > U$, что позволяет рекомендовать этот экстрагент для группового трехвалентных актинидов и их отделения от U, Pa, Np, Pu [200].

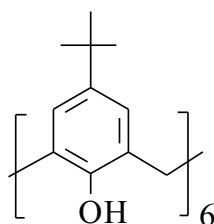


Рисунок 1.3-9 – Структурная формула гексагидрокси-*трет*-бутилкаликс[6]арена

Значительно позже, сначала в комбинации с уже изученными соединениями, для экстракции актинидов и осколочных элементов из карбонатно-щелочных сред были предложены макроциклические соединения на основе каликсаренов. Так, было установлено, что

гекса-гидрокси-*трет*-бутилкаликс[6]арен (Рис. 1.3-9) в комбинации с ДЭАФ выделяет из щелочных сред цезий, стронций, америций и плутоний [201]. Монокарбоновые кислоты с разветвленным углеводородным радикалом также исследовались на предмет

совместного извлечения Am (III) и Pu (IV) и отделения Am(III) при экстракции из слабощелочных растворов ($\text{pH} = 8 - 9$) [202, 203], однако они обладают существенной растворимостью в водной фазе, что приводит к потере экстрагента ($> 50\%$ потерь при $\text{pH} > 11$).

Известны исследования различных двухфазных систем типа полиэтиленгликоль (ПЭГ) – вода – NaOH (Na_2CO_3) для извлечения ТПЭ с помощью комплексонов разной природы (фталексоны, аминполикарбоновые кислоты, фосфоновые кислоты). Их основное преимущество – это быстро устанавливающееся равновесие, связанное со слабым поверхностным натяжением на границе раздела фаз [204, 205].

Для выделения и разделения лантанидов и актинидов в слабощелочных средах используются близкие к каликсаренам макроциклические соединения - краун-эфиры: раствор дибензо-24-крауна-8 в дихлорметане количественно извлекает лантан в органическую фазу при $\text{pH} = 9$ [206], в то время как для раствора дициклогексан-18-крауна-6 в хлороформе фактор разделения пары Eu/Am составил ~ 10 при очень низких значениях коэффициентов распределения этих металлов ($< 10^{-2}$) [207].

Таким образом, первоначальная цель исследований, поставленная в начале работ в 2003 году – поиск новых макроциклических экстрагентов на основе каликсаренов, способных эффективно и избирательно извлекать актиниды и РЗЭ из азотнокислых сред, с течением времени расширилась и видоизменилась, поскольку научно-практический интерес к экстракционным методам извлечения радионуклидов из азотнокислых сред снизился, уступив место ионным жидкостям, сорбционными и мембранным технологиям, и на первом месте оказался поиск альтернативных сред переработки, не обладающих недостатками PUREX-процесса, но при этом простых в применении. Такой альтернативной концепцией стала переработка ОЯТ в карбонатных средах, щелочные отходы которой, а также щелочные отходы, уже накопленные атомной промышленностью, также нуждаются в соответствующих схемах обращения.

ГЛАВА 2 ПРОЦЕССЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ АКТИНИДОВ И РЗЭ ФОСФОРИЛИРОВАННЫМИ КАЛИКСАРЕНАМИ В ГОМОГЕННЫХ СРЕДАХ

В данной главе представлены данные, полученные в Страсбургском Университете (Франция) в рамках франко-русского проекта ARCUS и опубликованные в работах [208, 209].

В ходе предварительного скрининга экстракционной способности новых каликсаренов, функционализированных фосфиноксидными и дифосфонатными группами, были выявлены соединения, проявляющие высокое сродство по отношению к катионам трёхвалентных РЗЭ и актинидов. При этом структурные отличия наиболее эффективных и наименее эффективных из изученных соединений представлялись незначительными (длина алкильного радикала при атоме фосфора, изменение степени конденсации каликсарена на 1 фенольное звено и т.д.), а разница в значениях коэффициентов распределения радионуклидов составляла до нескольких порядков. Для понимания причин данного явления в качестве первичного шага было предложено изучение поведения новых фосфорилированных каликсаренов в гомогенной среде. Изучение литературных данных позволяет сделать обобщённый вывод о том, что в целом константы комплексообразования в гомогенных средах для ряда нециклических моно- и полидентатных соединений можно соотнести с их экстракционной способностью в условиях жидкостной экстракции: высокая устойчивость комплекса может служить маркером высокой экстракционной способности соединения. Аналогичный подход к прогнозированию экстракционного поведения новых экстрагентов, заключающийся в изучении комплексообразующих свойств лигандов в метаноле и их экстракционной способности при извлечении ряда катионов в органическую фазу на основе 1-октанола, позже применялся и при изучении других соединений [210].

В качестве двух растворителей с принципиально разными химическими свойствами были предложены метанол (как протонодонорный растворитель, склонный к образованию водородных связей) и значительно отличающийся от него по своим свойствам ацетонитрил (апротонный, менее сольватирующий растворитель). Оба эти растворителя смешиваются с водой и позволяют, с одной стороны, вести исследование в

гомогенной среде, а с другой – хорошо растворяют функционализированные каликсарены.

Предполагалось, что различия в структурных особенностях найдут отражение в спектральных и термодинамических характеристиках процессов комплексообразования и помогут в дальнейшем сформулировать, с одной стороны, что в молекуле каликсарена является критическим для проявления высокого сродства к f -элементам, а с другой – для наиболее эффективных соединений подобрать оптимальные условия процесса экстракции.

2.1 Методы и инструменты исследования

Выбранные для исследования каликсарены были синтезированы в Институте Органической Химии (Киев, Украина) по описанным методикам [211 - 214] и охарактеризованы классическими аналитическими методами. Конусная конформация всех соединений, за исключением более подвижных гексамеров, была подтверждена с помощью ^1H ЯМР-спектроскопии.

Метанол (CarloErba, 99,9%) и ацетонитрил (Riedel-deHaën, аналитической чистоты) использовались в качестве среды комплексообразования без дополнительной очистки. Уранил-нитрат и нитрат европия, использованные в работе, были предварительно осушены под вакуумом в течение 24 часов. Концентрацию катионов в приготовленных растворах определяли титрованием с ксиленоловым оранжевым по методике [215].

Спектрофотометрия видимой и УФ-области

Спектры поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях спектра содержат как качественную, так и количественную информацию о веществе. Это позволяет использовать их в аналитической химии, в частности, для характеристики равновесия комплексообразования. Поглощение света соответствует закону Ламберта-Бера:

$$A = -\log \frac{I}{I^0} = -\log T = \varepsilon \cdot C \cdot l$$

где A - поглощение, а I и I^0 - интенсивности проходящего и падающего света, T - пропускание, ε - молярный коэффициент поглощения, l - длина пути (см), а C - молярная концентрация.

УФ-спектрофотометрическое титрование выполнялось на спектрофотометре Varian Cary 3, оборудованном терморегулируемым отсеком для кювет при $25,0 \pm 0,1$ °C. Использовались кварцевые кюветы с $l = 1$ см. Регистрировались спектральные изменения 2 мл раствора каликсарена в метаноле или ацетонитриле ($C_L = 1 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-4}$ моль/л) при последовательном добавлении (от 10 до 50 мкл) растворов соответствующих солей в диапазоне от 250 до 320 нм. Окончание титрования соответствовало различным отношениям $R = [M]/[L]$ концентраций катиона и лиганда в зависимости от стабильности комплексов. Ионная сила лиганда и растворов солей поддерживалась постоянной добавлением 0,01 моль/л Et_4NNO_3 в метаноле или ацетонитриле. «Базовая линия» регистрировалась перед каждым экспериментом с образцом и контрольными кюветами, содержащими соответствующий фоновый раствор электролита. Каждый эксперимент соответствовал в среднем 20 спектрам, включая спектр лиганда.

Интерпретация экспериментальных данных

Данные обрабатывали программой «Specfit» для получения значений констант устойчивости и определения стехиометрии комплексов [216]. Эта программа основана на двух этапах расчета, состоящих из факториального анализа и корректировки электронных спектров и констант устойчивости с помощью алгоритма Марквардта. Экспериментальные данные, т. е. значения поглощения, измеренные для i растворов, измеренные на j длинах волн, расположены в матрице Y из i строк и j столбцов. Эта матрица как система из n видов может быть разложена на произведение матрицы концентраций C размеров $(i \times n)$ и матрицы коэффициентов молярной экстинкции A $(n \times j)$ в соответствии с законом Ламберта-Бера. Но это разложение не полностью отображает матрицу Y из-за экспериментальных ошибок и фонового шума. Следовательно, матрица R определяется следующим уравнением:

$$R = C \times A - Y$$

Посредством процедур настройки, которые основаны на законах действия масс, матрица R может быть минимизирована, чтобы получить оптимальное определение матриц C и A . При этом данные, которые не несут информацию или представляют собой экспериментальные ошибки, опускаются. Матрица Y раскладывается в произведение трех матриц:

$$Y = U \times S \times V$$

Матрица $U (i \times n)$ содержит собственные векторы матрицы YY^t . $V (n \times j)$ формируется из матрицы Y^tY . Столбцы матрицы U и строки матрицы V ортогональны: $U^tU = VV^t$. Произведение S представляет собой диагональную матрицу. Его сингулярные значения - это квадратные корни из собственных значений матриц Y^tY или YY^t . Факториальный анализ заключается в отслеживании изменения ранга матрицы Y при титровании. Появление новых поглощающих частиц во время титрования выражается в увеличении на одну единицу числа собственных векторов, если поглощение не является линейной комбинацией поглощений изначально присутствующих частиц. Матрица экспериментальных данных сводится к минимальному количеству точек, необходимых для пересчета исходных данных с помощью матрицы, приведенной к собственным векторам. Затем эти данные нормируются относительно общей концентрации системы. Расчет оптической плотности производится по нормированным кривым и исходным данным с использованием подхода нелинейной регрессии. Затем производится корректировка значений концентрации, основанная на рассчитанных ранее оптических плотностях и исходных данных. Сходимость проверяют вычислением суммы квадратов остатков оптической плотности.

Изотермическая микрокалориметрия титрования

Для исследования процессов комплексообразования актинидов и РЗЭ фосфорилированными каликсаренами в гомогенных средах был выбран метод изотермической микрокалориметрии титрования, признанный информативным для характеристики комплексов, образованных каликсаренами с f -элементами. Помимо расчёта стехиометрии и констант устойчивости образующихся комплексов, этот подход позволяет определить энтальпию комплексообразования (ΔH) и энтропию ($T\Delta S$). Значения $-\Delta H$ в данном растворителе являются мерой энергии взаимодействия между катионом и лигандом, катионом и растворителем, сольватации лиганда и его стерической деформации за счет катиона. Значения $T\Delta S$ в основном связаны с конформационными изменениями, сольватацией катиона, лиганда и комплексов, а также со степенью свободы всей системы [217].

Калориметрическое титрование заключается в измерении изменений температуры в зависимости от добавленного количества титранта при постоянном давлении и в

адиабатических условиях. Они позволяют определять значения энтальпии комплексообразования (ΔH_c) и константы устойчивости (β).

Общее количество тепла (Q), передаваемого во время титрования, можно представить уравнением:

$$Q = C_s \times \Delta T$$

где C_s - теплоемкость измерительной емкости, а ΔT соответствует изменению температуры от начала до конца титрования.

Общее количество тепла состоит из тепловых эффектов комплексообразования (Q_{cplx}) и других химических (Q_c) и нехимических (Q_{nc}) тепловых эффектов. Нехимические эффекты (Q_{nc}) соответствуют теплу, связанному со смешением реагентов при различных температурах, перемешиванием раствора и теплообменом посредством излучения, конвекции или теплопроводности. Химические эффекты (Q_c) соответствуют теплоте разбавления титранта и, возможно, теплотам сольватации, гидролиза или образования ионных пар. Таким образом, тепловой эффект реакции комплексообразования Q_{cplx} можно выразить как $Q_{cplx} = Q - (Q_{nc} + Q_c)$

Когда образуется комплекс состава 1:1, значение Q_{cplx} в точке p может быть выражено следующим уравнением:

$$Q_{cplx, p} = \Delta H_c \times \Delta n_p$$

где Δn_p - это количество молей комплекса, образованного в точке p .

Когда комплекс очень устойчив ($\log \beta \geq 6 - 7$), измеренный эффект напрямую связан с энтальпией комплексообразования. Это означает, что добавленное количество молей титранта равно количеству образующегося комплекса, вплоть до достижения соотношения 1:1. В случае образования менее устойчивого комплекса возможно одновременно рассчитать значения $\log \beta$ и ΔH_c с использованием ПО DIGITAM [217, 218]. Зная обе эти величины, энтропию комплексообразования (ΔS_c) можно рассчитать с использованием соответствующего уравнения:

$$\Delta G_c = \Delta H_c - T\Delta S_c = -RT \ln \beta$$

Для отслеживания тепловых эффектов использовался монитор тепловой активности ТАМ 2277 (Рис. 2.1-1), способный фиксировать температурные перепады

менее 10^{-6}°C в диапазоне рабочих температур термостата $5 - 80^{\circ}\text{C}$. Элементы Пельтье в его составе действуют как термоэлектрические генераторы и преобразуют тепловую энергию в электрический сигнал, пропорциональный тепловому потоку. Результатом является термограмма, соответствующая измерению тепловой энергии, производимой образцом за единицу времени.

Чувствительность и высокий уровень точности прибора обусловлены стабильностью радиатора, окружающего измерительные цилиндры. Он представляет собой закрытую терморегулируемую водяную баню объемом 25 л, поддерживающуюся при 25°C с точностью $2 \times 10^{-4}^{\circ}\text{C}$.

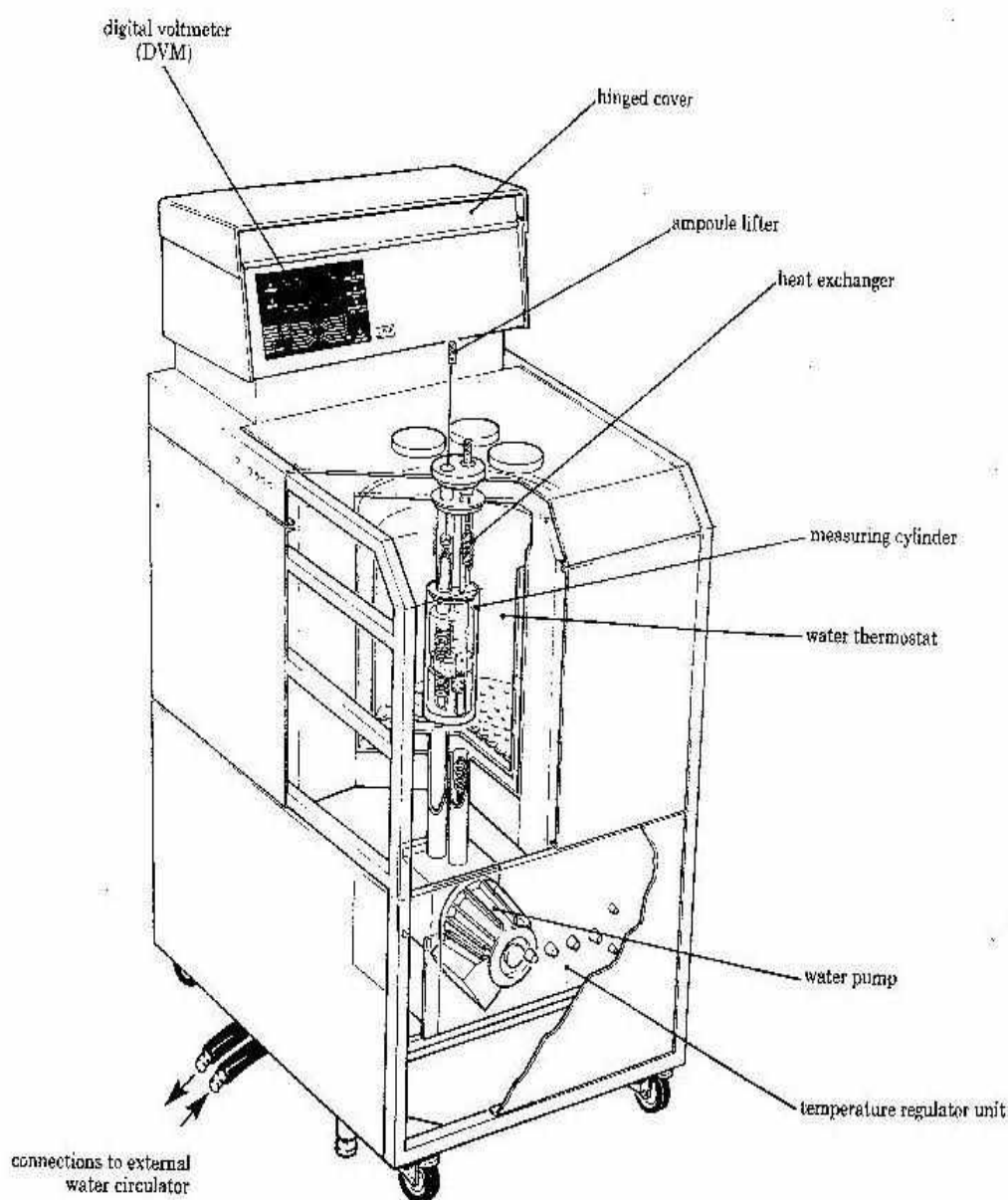


Рисунок 2.1-1 – Монитор тепловой активности ТАМ 2277

Образцы помещаются внутрь устройства в специальные измерительные цилиндры и поддерживаются при постоянной температуре в водяной бане. Каждый цилиндр со своим индивидуальным усилителем сигнала образует измерительный канал (Рис. 2.1-2).

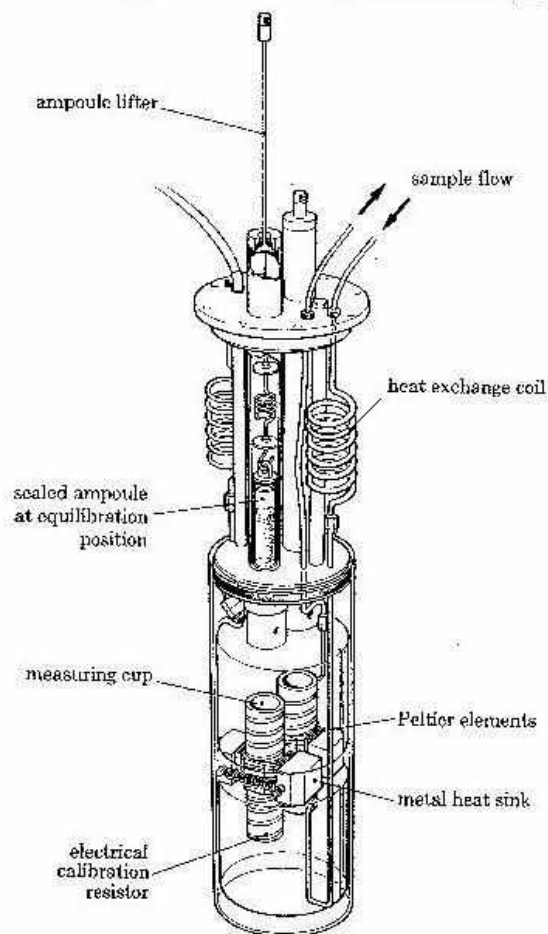


Рисунок 2.1-2 – Измерительный цилиндр

Измерение происходит в ёмкости, расположенной между парой термодатчиков Пельтье, которые контактируют с металлическим радиатором. Чтобы отобразить реакцию во время электрической калибровки, внутри каждого измерительного кольца расположен прецизионный резистор с проволочной обмоткой. Этот узел расположен в канистре из нержавеющей стали в нижней части измерительного цилиндра.

Для обеспечения точности измерений выполняются статическая и динамическая калибровки. Статическая калибровка необходима для обеспечения равенства количества тепла, выделяемого калибровочным резистором, теплу, измеренному прибором. Во время этого типа калибровки известное количество тепла собирается резисторами прецизионного нагревателя, встроенными в нижнюю часть мерной чашки калориметра.

Динамическая калибровка, выполняемая перед каждым экспериментом, основана на математической обработке измеренного сигнала. Он используется для увеличения предела обнаружения блока титрования и для своевременного выполнения нескольких инъекций. Коррекция сигнала позволяет откалибровать общее количество выделяемого тепла до того, как система вернется к тепловому равновесию.

Материалы и методика проведения эксперимента

Микрокалориметрическое титрование проводили последовательными инъекциями объёмом 15 мкл солевого раствора $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ при концентрациях $C_M = 1,5 \times 10^{-2} - 3,5 \times 10^{-2}$ моль/л в 2,5 мл раствор лиганда ($C_L = 2 \times 10^{-4} - 2 \times 10^{-3}$ моль/л). Время между инъекциями составляло 10 или 15 мин. Все измерения проводились при $25,0 \pm 0,1$ °C.

Общее количество тепла Q , измеренное во время калориметрического титрования, соответствует сумме тепловых эффектов процесса комплексообразования и тепла, выделяемого при разбавлении соли в растворе (Q_{dil}). Тепловой эффект разбавления соли определялся отдельно при параллельном эксперименте титрованием 2,5 мл чистого растворителя солевым раствором. Тепловой эффект процесса разбавления вычитается из значений Q . Это позволяет определить величину теплообмена во время комплексообразования (Q_{cplx}).

Работоспособность калориметрической системы периодически контролировалась путем измерения тепловых эффектов известной реакции - комплексообразования Rb^+ краун-эфиром 18К6 в метаноле [219].

Интерпретация экспериментальных данных

Полученные экспериментальные обрабатывались с помощью специализированного ПО - DIGITAM 4.1 [217, 218].

Исходные данные, требуемые для определения значений энтальпии комплексообразования и расчёта констант устойчивости образующихся комплексов - концентрации и объёмы лиганда и растворов солей, а также предполагаемая стехиометрия образующегося комплекса. Пики, записанные после каждого добавления раствора соли, интегрируются, и рассчитывается соответствующая теплота. Также при расчёте учитывается эффект разбавления.

2.2 Комплексы *f*-элементов с каликсарен-фосфиноксидами и каликсарен-дифосфонатами

2.2.1 Каликс[4]арены, замещённые фосфиноксидными группами по верхнему ободу

Поскольку в публикациях, посвящённых изучению их свойств, данные соединения приводились с их порядковыми номерами, присвоенными синтетиками, то во избежание путаницы с нумерацией в данной работе они будут пронумерованы так же.

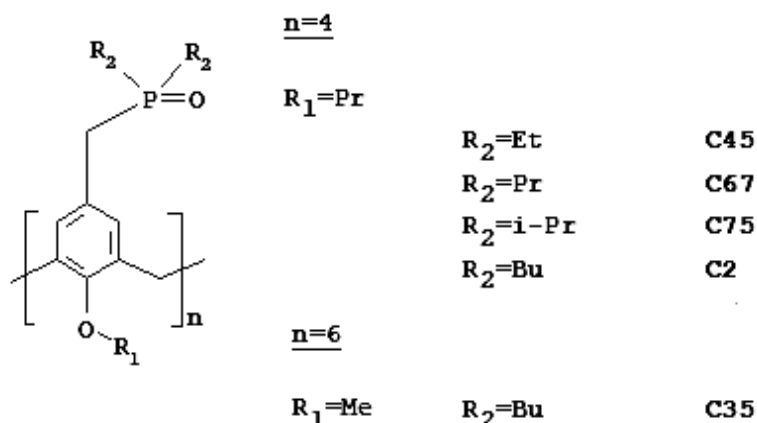


Рисунок 2.2.1-1 – Структурные формулы каликс[4]аренов, замещённых фосфиноксидными группами по верхнему ободу

Основные результаты спектрофотометрического титрования

Среда комплексообразования – метанол

УФ-спектрофотометрическое титрование трёх каликсаренов, замещённых по верхнему ободу - **C67**, **C2** и **C35** (Рис. 2.2.1-1) было выполнено в метаноле для изучения комплексообразования с некоторыми лантанидами (La^{3+} , Eu^{3+} и Yb^{3+}), Th^{4+} , UO_2^{2+} .

В целом, спектральные изменения были настолько незначительны, что в данном случае нельзя говорить об адекватной интерпретации: на Рис. 2.2.1-2 представлен типичный набор спектров, полученных при титровании, соответствующий процессу комплексообразования соединения **C67** с $\text{La}(\text{NO}_3)_3$. Он хорошо иллюстрирует те малые изменения, которые происходят в системе в результате комплексообразования, особенно – с учётом эффекта разбавления раствора. Тем не менее, можно говорить о наличии некоторых зависимостей.

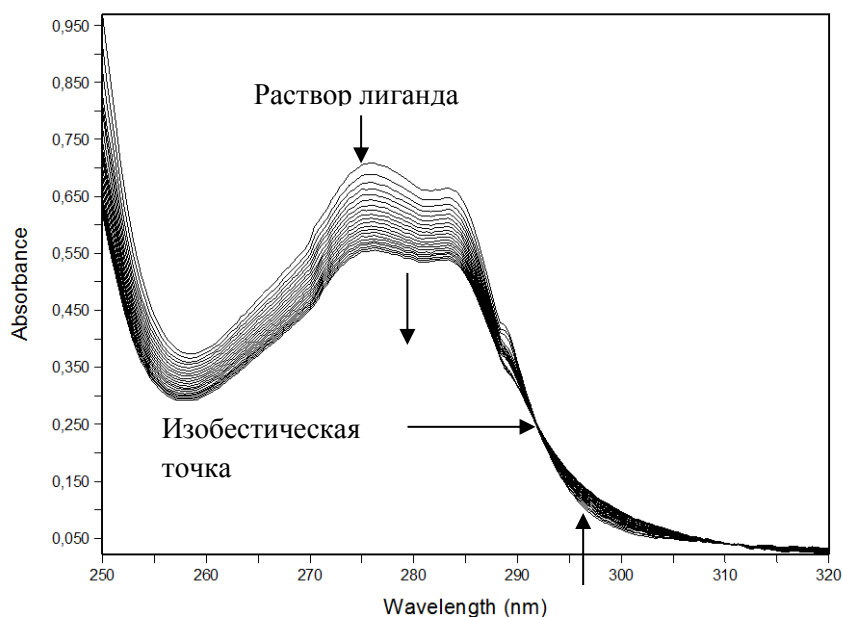


Рисунок 2.2.1-2– УФ-спектр титрования раствора **C67** ($C_L = 2.25 \times 10^{-4}$ моль/л) раствором $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ в метаноле ($0 \leq R = C_M/C_L \leq 22,6$)

Интерпретация слабых спектральных изменений, полученных для лантанидов, дала плохое соответствие между экспериментом и расчётами. Однако, наилучшая модель соответствует образованию комплекса состава 1:1. Как показывают данные, представленные в Табл. 2.2.1-1, для соединения **C67** устойчивость комплексов увеличивается в ряду лантанидов ($\log \beta_{11}(\text{La}^{3+}) = 3,3 \pm 0,2$, $\log \beta_{11}(\text{Eu}^{3+}) = 3,9 \pm 0,2$, $\log \beta_{11}(\text{Yb}^{3+}) = 4,8 \pm 0,6$), как и предполагалось в соответствии с электронной плотностью катиона в ряду. Эта зависимость, однако, не наблюдается для соединения **C2** ($\log \beta_{11}(\text{La}^{3+}) = 3,5 \pm 0,5$, $\log \beta_{11}(\text{Eu}^{3+}) = 4,4 \pm 0,4$, $\log \beta_{11}(\text{Yb}^{3+}) = 3,8 \pm 0,5$). Для гексамера **C35** спектральные изменения более значительны, интерпретация данных возможна, однако все рассматриваемые модели равнозначны, и с уверенностью сказать, какая из них более точная, нельзя.

С торием **C67** и **C35** образуют аморфные осадки.

С уранил-нитратом единственной моделью, которая адекватно отображает образующийся комплекс с обоими тетрамерами, является M_2L , а с гексамером **C35** выбрать наиболее подходящую модель не представляется возможным.

Таблица 2.2.1-1 - Константы устойчивости ($\log \beta \pm \sigma_{n-1}$) комплексов ионов металлов с соединениями **C67**, **C2** и **C35** в метаноле, $I = 10^{-2}$ моль/л (Et_4NNO_3)

Катион	Каликсарены			
	Состав комплекса M:L	C67 ($R_2 = \text{Pr}$)	C2 ($R_2 = \text{Bu}$)	C35 ($n = 6, R_2 = \text{Bu}$)
La ³⁺	1:1	$3,3 \pm 0,2$	$3,5 \pm 0,5$	-
Eu ³⁺	1:1	$3,9 \pm 0,2$	$4,4 \pm 0,4$	$3,9 \pm 0,7$
Yb ³⁺	1:1	$4,8 \pm 0,6$	$3,8 \pm 0,5$	-
Th ⁴⁺	-	Осадок	-	осадок
UO₂ ²⁺	2:1	$7,4 \pm 0,1$	$7,45 \pm 0,04$	Все модели эквивалентны

Среда комплексообразования – ацетонитрил

Для тетрамеров **C2**, **C75** и **C67** было дополнительно проведено титрование в ацетонитриле (Таб. 2.2.1-2). Предполагалось, что взаимодействия в этом разбавителе более сильные и, следовательно, изменения в спектрах после титрования будут более выражены. Однако, как показывает Рис. 2.2.1-3, эти ожидания не оправдались.

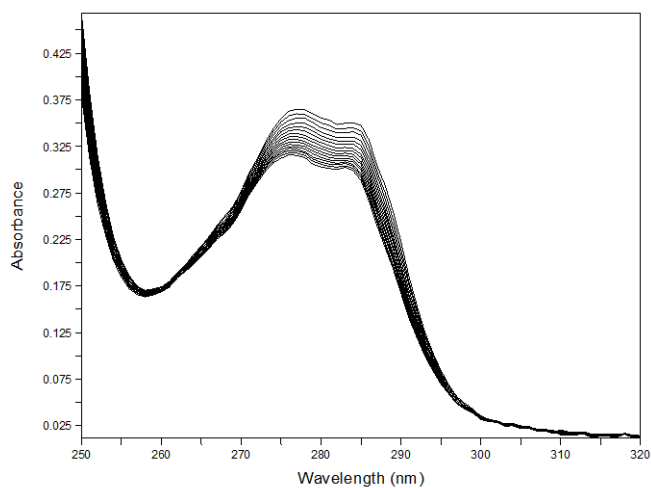


Рисунок 2.2.1-3 – Спектр титрования раствора **C67** ($C_L = 1,04 \times 10^{-4}$ моль/л) раствором $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ в ацетонитриле ($0 \leq R = C_M/C_L \leq 0,78$)

Таблица 2.2.1-2 - Константы устойчивости ($\log \beta \pm \sigma_{n-1}$) комплексов ионов металлов с тетрамерами **C67**, **C2** и **C75** в ацетонитриле, $I = 10^{-2}$ моль/л (Et_4NNO_3)

Катион	Каликсарены			
	Состав комплекса M:L	C67 ($R_2 = \text{Pr}$)	C2 ($R_2 = \text{Bu}$)	C75 ($R_2 = i\text{-Pr}$)
La³⁺	1:1	$3,84 \pm 0,05$	$3,8 \pm 0,2$	-
Eu³⁺	1:1	-	-	$4,8 \pm 0,3$
Yb³⁺	1:1	$3,8 \pm 0,1$	$4,0 \pm 0,5$	-
Th⁴⁺	-	Осадок	осадок	-
UO₂²⁺	-	Все модели эквивалентны	Все модели эквивалентны	-

Комплексы с лантанидами хорошо интерпретируются всеми протестированными моделями (ML , ML_2 или M_2L). Однако учет комплексов ML_2 приводит к отрицательным значениям молярных коэффициентов поглощения (ϵ), что вынуждает отказаться от этой модели. Более того, для концентраций лиганда, близких к 10^{-3} моль/л, наблюдается образование осадка, который растворяется после достижения отношения концентраций металла к лиганду, равного 1. Такое явление не наблюдалось при более низких концентрациях лиганда ($\sim 2 \times 10^{-4}$ моль/л). Возможно, в более концентрированных растворах образуются два типа комплексов: малорастворимый ML и более растворимый M_2L . То же явление наблюдалось для **C75** с Eu^{3+} в аналогичных условиях. При этом были отмечены значительные спектральные изменения, но при расчётах обработку адекватно проходили только первые экспериментальные точки. Было сделано предположение, что в данном случае образуется комплекс 1:1. С торием **C67** и **C2** образуют белый аморфный осадок, как в метаноле. С катионом уранила и обоими тетрамерами вклад поглощения металла был слишком большим по сравнению с изменениями, вызванными комплексообразованием. Выбрать наилучшую модель не получается, что указывает на некоторую степень «неопределенности» экспериментальных данных.

Основные результаты микрокалориметрического титрования

Для изучения процессов комплексообразования были выбраны три наиболее перспективных с научной точки зрения калекс[4]арена с диалкилфосфиноксидными функциональными группами в верхнем ободе, различающиеся длиной алкильного радикала у атома фосфора – **C2** (Alk = Bu), **C75** (Alk = *i*-Pr) и **C67** (Alk = Pr), процессы экстракционного выделения ряда радионуклидов которыми описаны в Главе 3. В качестве среды комплексообразования были выбраны метанол и ацетонитрил, а в качестве извлекаемых *f*-элементов – европий и уран.

Среда комплексообразования – метанол

Комплексообразование европия выявило малые величины общего теплового эффекта реакции, однако после корректировки данных, сделанной с учётом эффекта разбавления соли, он всё же является экзотермическим, как и непосредственно эффект комплексообразования. Характерный пример полученных термограмм приведён на Рис. 2.2.1-4.

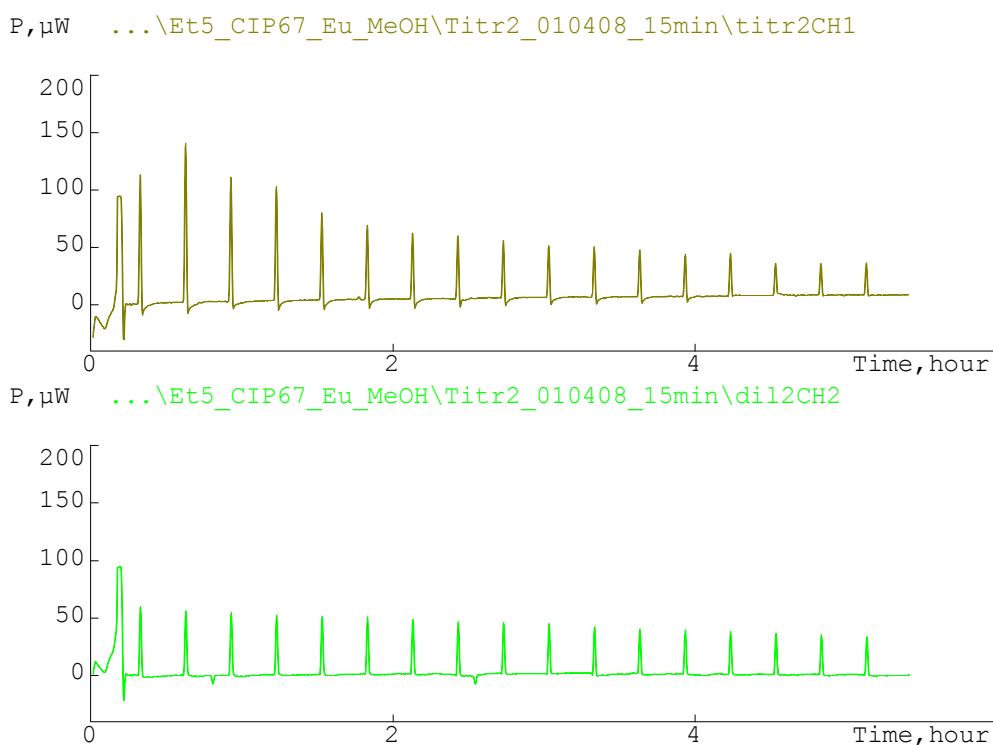


Рисунок 2.2.1-4 – Термограмма микрокалориметрического титрования 2,5 мл раствора **C67** ($1,07 \times 10^{-3}$ моль/л): 17 инъекций по 15 μL раствора 0,02076 моль/л $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ в MeOH. Время между инъекциями - 18 минут. Нижний график на рисунке соответствует разбавлению соли в чистом MeOH.

Полученные экспериментальные данные хорошо интерпретировались образованием комплекса 1:1.

Для соединения **C2** (Alk = Bu) после поправки на эффекты разбавления чистый эффект оказался эндотермическим и был интерпретирован, как образование комплекса 1:1. Результаты расчётов улучшались, если учитывалось образование дополнительного комплекса 2:1.

Комплексообразование урана тоже оказалось в целом процессом экзотермическим, но более выраженным, поскольку вклад разбавления не так велик, как в случае европия (Рис. 2.2.1-5).

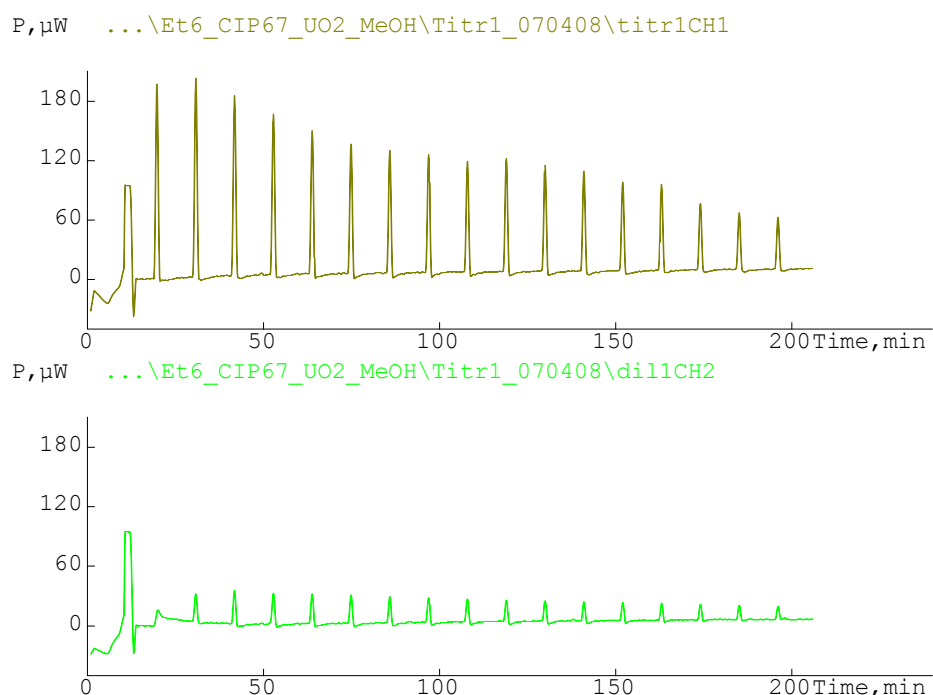


Рисунок 2.2.1-5– Термограмма микрокалориметрического титрования 2,5 мл раствора **C67** ($1,356 \times 10^{-3}$ моль/л): 17 инъекций по 15 μL раствора 0,0293 моль/л $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ в MeOH. Время между инъекциями - 11 минут. Нижний график на рисунке соответствует разбавлению соли в чистом MeOH.

Интерпретация термограмм, представленных на Рис. 2.2.1-5, показывает существование только комплексов состава 1:1. Учет присутствия второго комплекса (1:2 или даже 2:1) качественно улучшает совпадение полученных экспериментальных данных с расчётами, однако соответствующие значения ΔH при этом становятся абберрантными (Табл. 2.2.1-3), что свидетельствует о некорректности такой расчётной модели в целом.

Основные характеристики процесса комплексообразования в метаноле, полученные при интерпретации экспериментальных данных, представлены в Табл. 2.2.1-3.

Таблица 2.2.1-3 - Константы устойчивости ($\log \beta \pm \sigma_{n-1}$) и термодинамические параметры комплексообразования (кДж/моль) нитратов европия и уранила с каликс[4]арен-фосфиноксидами **C2** и **C67** в MeOH

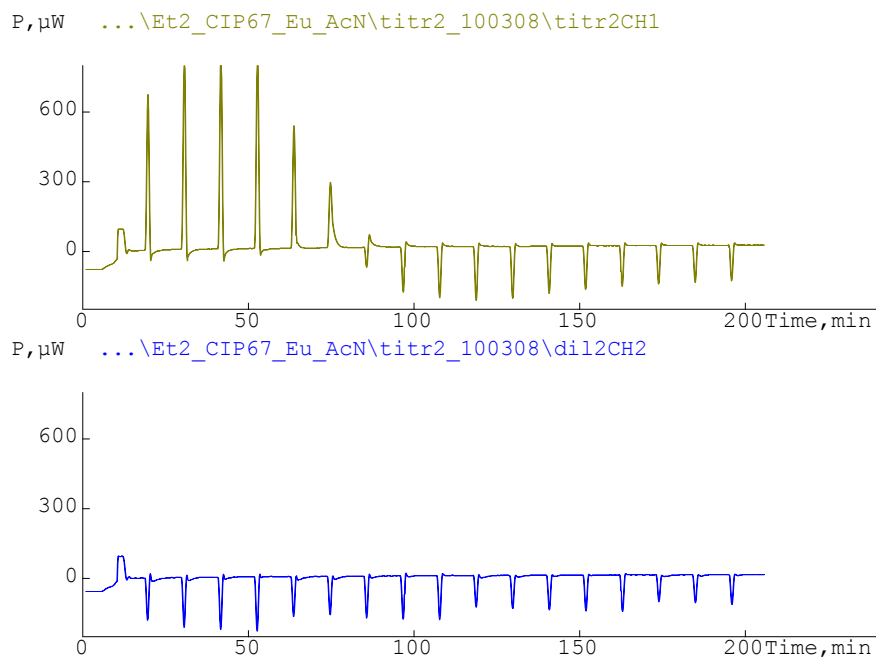
Катион	L	Состав комплекса M:L	$\log \beta$	$-\Delta G$	$-\Delta H$	$T\Delta S$
Eu^{3+}	C2	1:1	$4,3 \pm 0,3$ (4,4)*	25 ± 2	$-0,5 \pm 0,2$	25 ± 2
		2:1	$6,8 \pm 0,5$	39 ± 3	-13 ± 2	52 ± 5
	C67	1:1	$4,93 \pm 0,01$ (3,9)*	$28,10 \pm 0,06$	4 ± 1	24 ± 1
UO_2^{2+}	C2	1:1	$3,56 \pm 0,04$	$20,3 \pm 0,2$	31 ± 2	-11 ± 2
	C67	1:1	$2,85 \pm 0,07$	$16,3 \pm 0,4$	40 ± 1	-24 ± 1

* в скобках представлены данные спектрофотометрического титрования этих систем

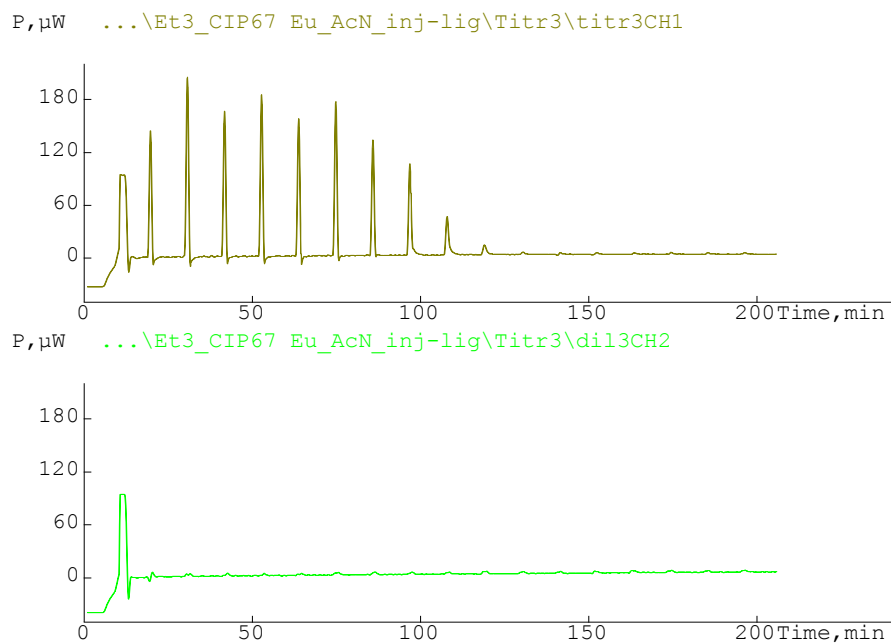
Данные Табл. 2.2.1-3 указывают на очень близкую устойчивость комплексов 1:1 с европием и ураном для исследованных каликсаренов

Среда комплексообразования - ацетонитрил

Ацетонитрил был выбран из соображений меньшего взаимодействия с катионами металла и лигандов по сравнению с метанолом. Данные были получены двумя способами: обычным титрованием раствора каликсарена раствором соли (прямая процедура) и, в некоторых случаях, титрованием раствора соли раствором каликсарена (обратная процедура, Рис. 2.2.1-6). Эти две разные процедуры позволили охватить широкий диапазон концентраций лиганда и металла и, таким образом, способствовали образованию всех видов комплексов.



а) прямое титрование



б) обратное титрование

Рисунок 2.2.1-6 – Термограммы микрокалориметрического титрования для каликсарена **C67** и раствора $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ в AcN при 25 °С.

- а)** Прямое титрование 2,5 мл раствора **C67** ($1,04 \times 10^{-3}$ моль/л): 17 инъекций по 15 μL раствора 0,0287 моль/л $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$;
- б)** Обратное титрование 2,5 мл раствора $2,33 \times 10^{-4}$ моль/л $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$: 17 инъекций по 15 μL раствора **C67** ($5,09 \times 10^{-3}$ моль/л). Нижние графики соответствуют термограммам разбавления соли (а) и лиганда (б) в чистом AcN.

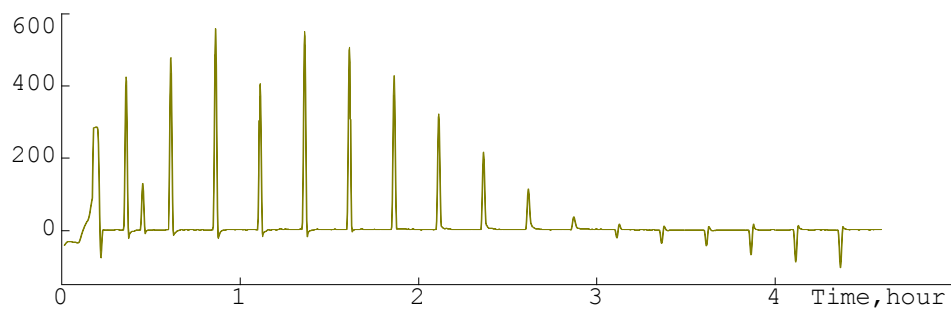
Микрокалориметрическое титрование раствора каликсарена **C67** нитратом европия (прямая процедура, Рис. 2.2.1-6а) показало наличие выраженного экзотермического эффекта до тех пор, пока отношение концентраций металла к лиганду не составило 1,15, а затем эффект сменился на эндотермический. При более высоких концентрациях металла интенсивность пиков, соответствующих каждой инъекции, уменьшалась вплоть до значений, аналогичных полученным на термограмме разбавления. При проведении титрования по обратной процедуре (Рис. 2.2.1-6б) эффект является чисто экзотермическим, и соответствующие пики разведения очень низкие.

Оба набора данных можно интерпретировать как образование комплекса состава 1:1 с хорошим соответствием между значениями констант устойчивости ($\log \beta = 5,7 \pm 0,3$ и $5,79 \pm 0,04$ для прямой и обратной процедур, соответственно) и энтальпии комплексообразования ($-\Delta H = 106 \pm 2$ кДж/моль для обеих методик). Однако при использовании прямой процедуры соответствие расчётов эксперименту улучшается, если принимать во внимание одновременное образование в растворе и второго комплекса (2:1). Это различие можно объяснить экспериментальными условиями, которые в случае прямого титрования значительно более благоприятны для образования второго комплекса.

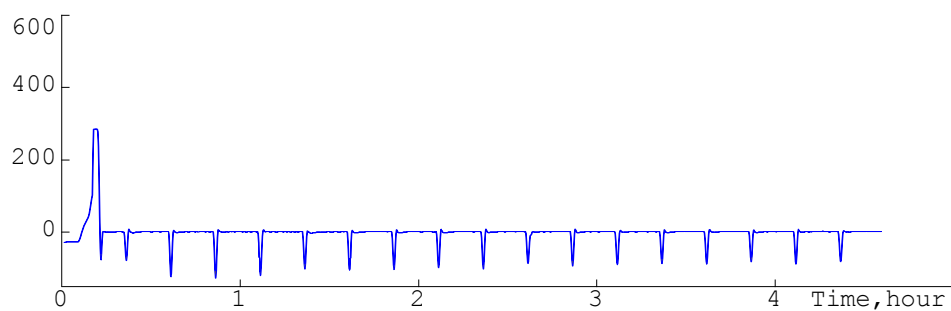
Рис. 2.2.1-7 иллюстрирует термограммы, полученные при взаимодействии раствора нитрата европия с **C2** ($R_2 = \text{Bu}$) и **C75** ($R_2 = i\text{-Pr}$) с использованием прямой процедуры. Они в целом аналогичны полученным для соединения **C67**. Каликсарен **C75** также образует комплексы состава 1:1 и 2:1 со значениями констант устойчивости, близкими к значениям, полученным для **C67**.

В противоположность этим двум каликсаренам, с лигандом **C2** образуется исключительно немного менее устойчивый комплекс 1:1 ($\log \beta_{11} = 5,2 \pm 0,1$).

P, μ W ... \Etude11_C75_Eu_AcN\Titr2_210109\titr1ch1

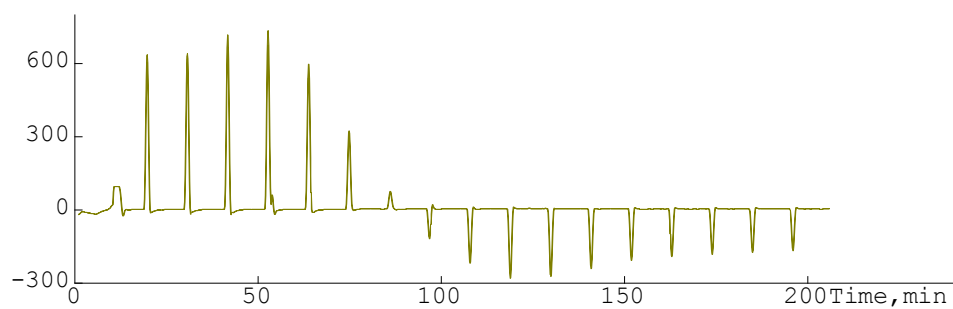


P, μ W ... \Etude11_C75_Eu_AcN\Titr2_210109\dil2ch2

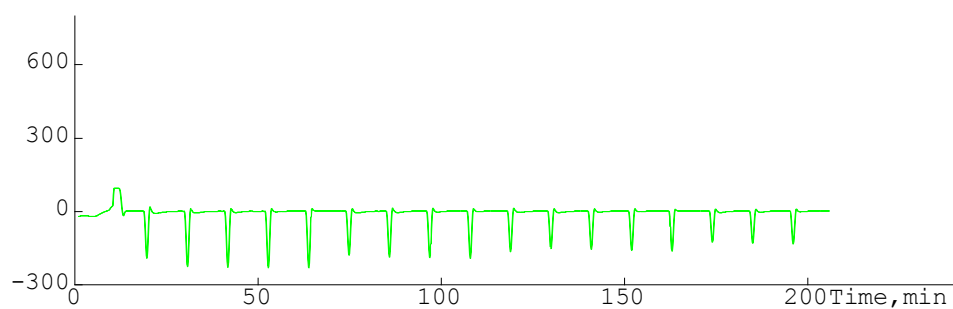


C75 ($R_2 = i\text{-Pr}$)

P, μ W ... \Et7_CIP2_Eu_AcN\titr2_180408\titr2CH1



P, μ W ... \Et7_CIP2_Eu_AcN\titr2_180408\dil2CH2

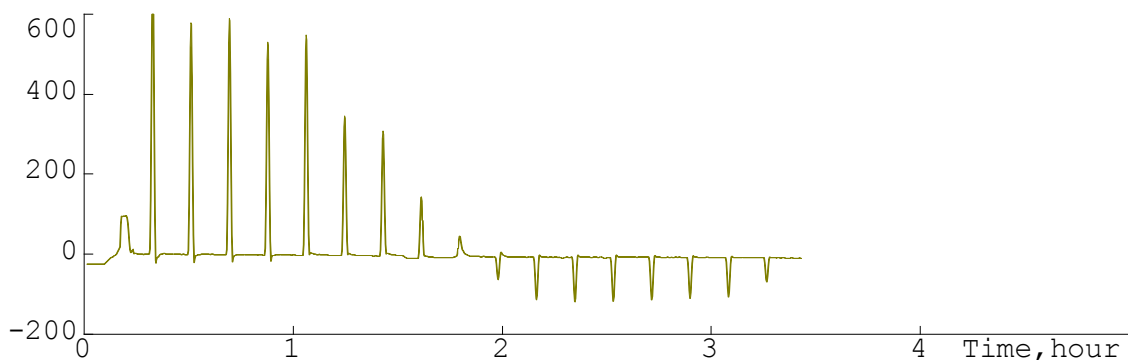


C2 ($R_2 = \text{Bu}$)

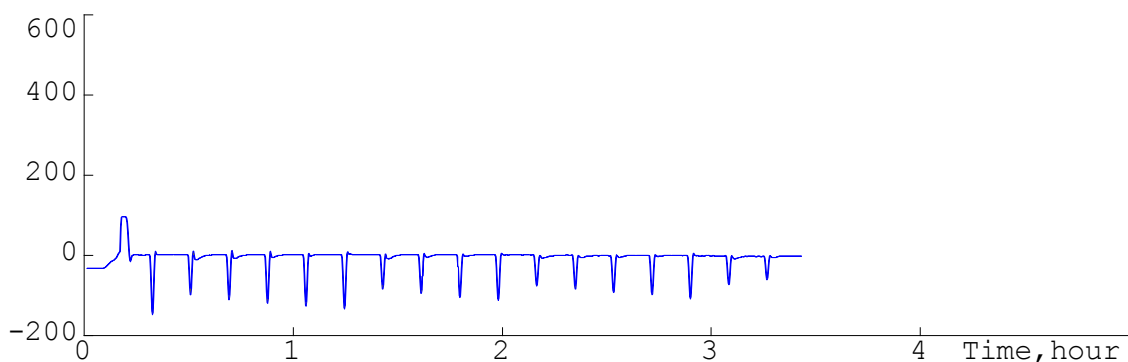
Рисунок 2.2.1-7 – Термограммы микрокалориметрического титрования 2,5 мл раствора **C75** ($1,02 \times 10^{-3}$ моль/л) и **C2** ($1,08 \times 10^{-3}$ моль/л): 17 инъекций по 15 μL раствора $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ (0,0203 и 0,0292 моль/л, соответственно) в AcN. Нижние графики соответствуют термограммам разбавления соли в чистом AcN.

В случае комплексообразования с уранил-нитратом в ацетонитриле были отмечены выраженные экзотермические пики при введении соли в раствор лиганда, тогда как эффекты разбавления были слегка эндотермическими. На Рис. 2.2.1-8 представлена термограмма титрования **C67**. При этом была использована обратная процедура.

P, μ W ... \Etudes_Masha_250208\Et1_CIP67_UO2_ACN\titr3CH1

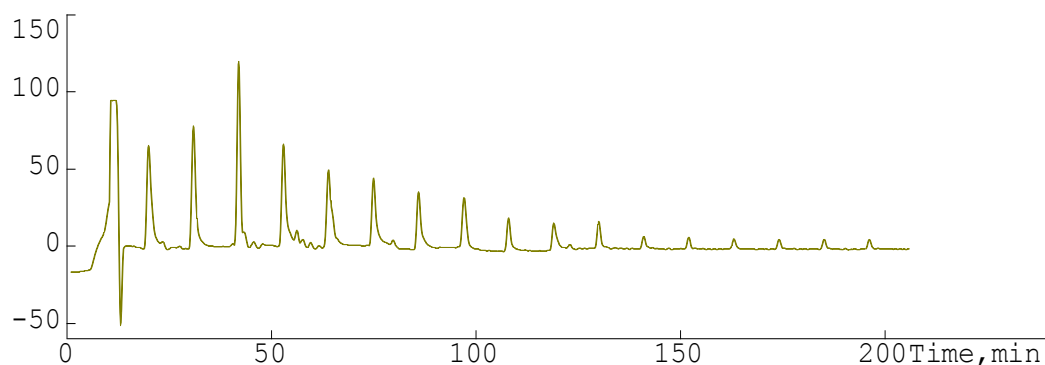


P, μ W ... \Etudes_Masha_250208\Et1_CIP67_UO2_ACN\dil3CH2

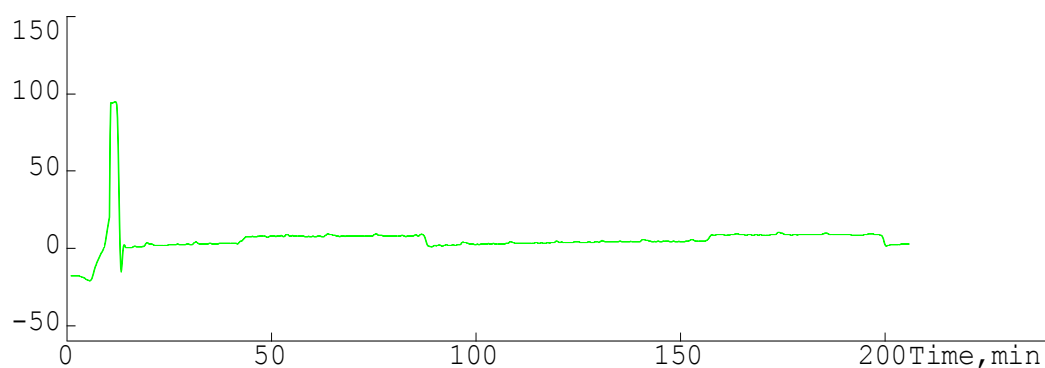


а) прямое титрование

P, μW ... \Et4_CIP67UO2_AcN_inj-lig\Titr3\titr3CH1



P, μW ... \Et4_CIP67UO2_AcN_inj-lig\Titr6\dil6CH2



б) обратное титрование

Рисунок 2.2.1-8 – Комплексообразование $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ с каликс[4]ареном **C67** в AcN

а) Прямое титрование 2,5 мл раствора лиганда ($1,04 \times 10^{-3}$ моль/л): 17 инъекций по 15 μL раствора 0,029 моль/л $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$;

б) Обратное титрование 2,5 мл раствора $2,32 \times 10^{-4}$ моль/л $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$: 17 инъекций по 15 μL раствора лиганда ($5,09 \times 10^{-3}$ моль/л). Нижние графики соответствуют термограммам разбавления соли (а) и лиганда (б) в чистом AcN.

Результаты, полученные в обоих типах экспериментов (прямая и обратная процедуры), хорошо согласуются, показывая образование комплекса 1:1 с $\log \beta_{11} = 4,20 \pm 0,06$ (прямая процедура) и с $\log \beta_{11} = 4,92 \pm 0,04$ (обратная процедура).

С другой стороны, каликсарены **C2** и **C75** с более объемными алкильными радикалами (*i*-Pr и Bu) образуют комплексы 1:1 и 2:1 с очень похожими термодинамическими параметрами (Рис. 2.2.1-9).

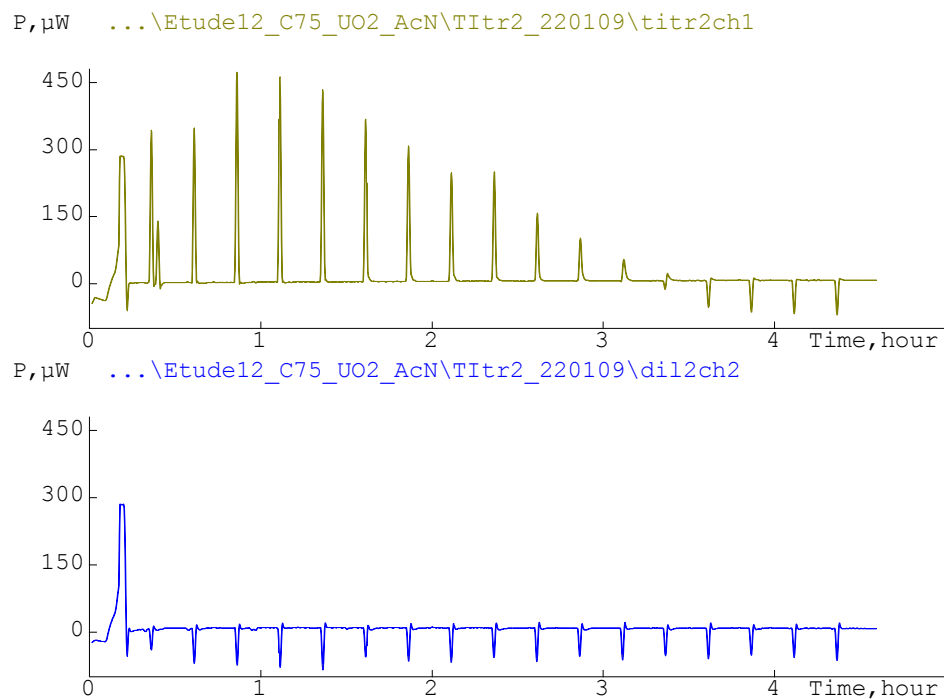
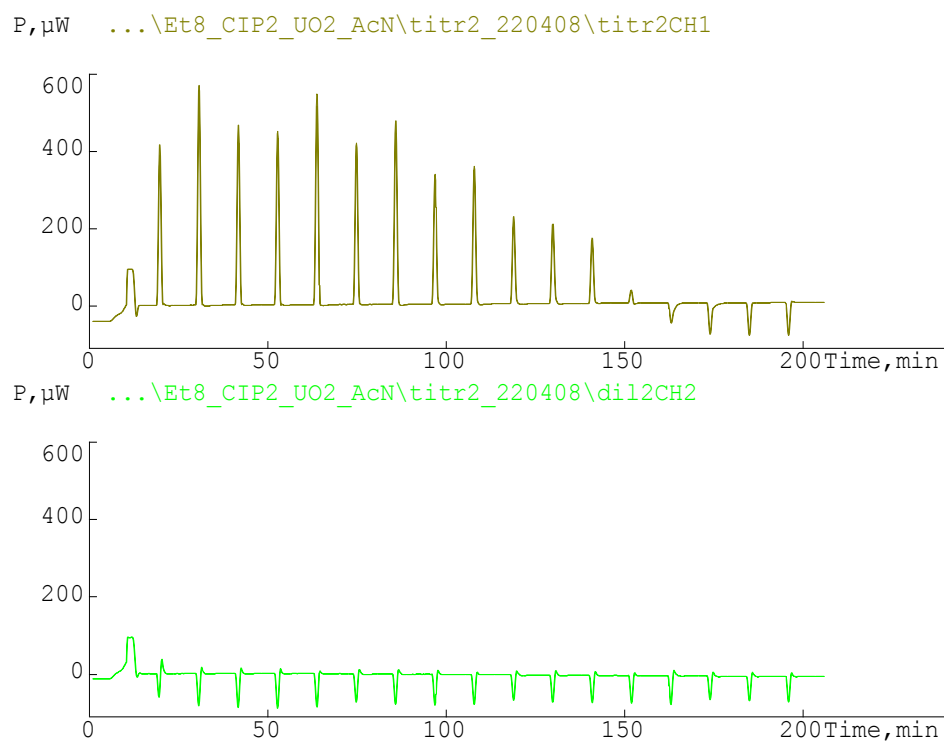
**C75 ($R_2 = i\text{-Pr}$)****C2 ($R_2 = \text{Bu}$)**

Рисунок 2.2.1-9 - Термограммы микрокалориметрического титрования 2,5 мл раствора **C75** ($1,02 \times 10^{-3}$ моль/л) и **C2** ($1,08 \times 10^{-3}$ моль/л): 17 инъекций по 15 μL раствора $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ (0,0203 и 0,0292 моль/л, соответственно) в AcN. Нижние графики соответствуют термограммам разбавления соли в чистом AcN.

Основные характеристики процесса комплексообразования в ацетонитриле, полученные при интерпретации экспериментальных данных, представлены в Табл. 2.2.1-4.

Таблица 2.2.1-4 - Константы устойчивости ($\log \beta \pm \sigma_{n-1}$) и термодинамические параметры комплексообразования (кДж/моль) нитратов европия и уранила с каликс[4]арен-фосфиноксидами **C2**, **C67** и **C75** в AcN.

Катион	L	Состав комплекса M:L	$\log \beta$	$-\Delta G$	$-\Delta H$	$T\Delta S$
Eu³⁺	C67	1:1	$5,7 \pm 0,3$	33 ± 2	106 ± 2	-73 ± 4
		2:1	$8,8 \pm 0,5$	50 ± 3	91 ± 2	-41 ± 5
		1:1 а)	$5,79 \pm 0,04$	$33,0 \pm 0,2$	106 ± 3	-73 ± 3
	C75	1:1	$5,8 \pm 0,2$	33 ± 1	95 ± 10	-62 ± 11
		2:1	$9,7 \pm 0,5$	54 ± 3	117 ± 8	-63 ± 11
	C2	1:1	$5,2 \pm 0,1$	$29,6 \pm 0,6$	102 ± 4	-72 ± 5
UO₂²⁺	C67	1:1	$4,20 \pm 0,06$	$23,9 \pm 0,3$	96 ± 6	-72 ± 6
		1:1 а)	$4,92 \pm 0,04$	$28,0 \pm 0,2$	89 ± 9	-61 ± 9
	C75	1:1	$6,2 \pm 0,5$	35 ± 3	$85,7 \pm 0,7$	-50 ± 4
		2:1	$10,6 \pm 0,6$	63 ± 6	125 ± 7	-65 ± 13
	C2	1:1	$5,9 \pm 0,3$	34 ± 2	97 ± 3	-63 ± 5
		2:1	$10,6 \pm 0,6$	60 ± 3	105 ± 4	-45 ± 7

а) Обратная процедура

Заключение к разделу

Результаты изучения комплексообразующей способности каликс[4]аренов с фосфиноксидными группами в верхнем ободе показали, что в обоих растворителях с катионами **Eu³⁺** и **UO₂²⁺** образуются преимущественно комплексы со стехиометрией 1:1.

Иногда им сопутствуют комплексы 2:1. Такой результат согласуется с данными по изучению образования комплексов лантанидов с каликсаренами, замещёнными карбамоилфосфиноксидными группами по верхнему ободу – в растворе и в твёрдом состоянии [220 - 222].

Анализ термодинамических характеристик процесса комплексообразования показывает, что стабилизация образующихся комплексов сильно отличается при переходе от одного растворителя к другому, а также в зависимости от катионов.

Если представить всю систему в виде диаграммы с вкладками в процесс параметров $-\Delta H$, $T\Delta S$ и $-\Delta G$, то видно, что при образовании комплексов каликсаренов с европием (Рис. 2.2.1-10) устойчивость комплексов 1:1 определяется энтропией в метаноле, но энтальпией в ацетонитриле.

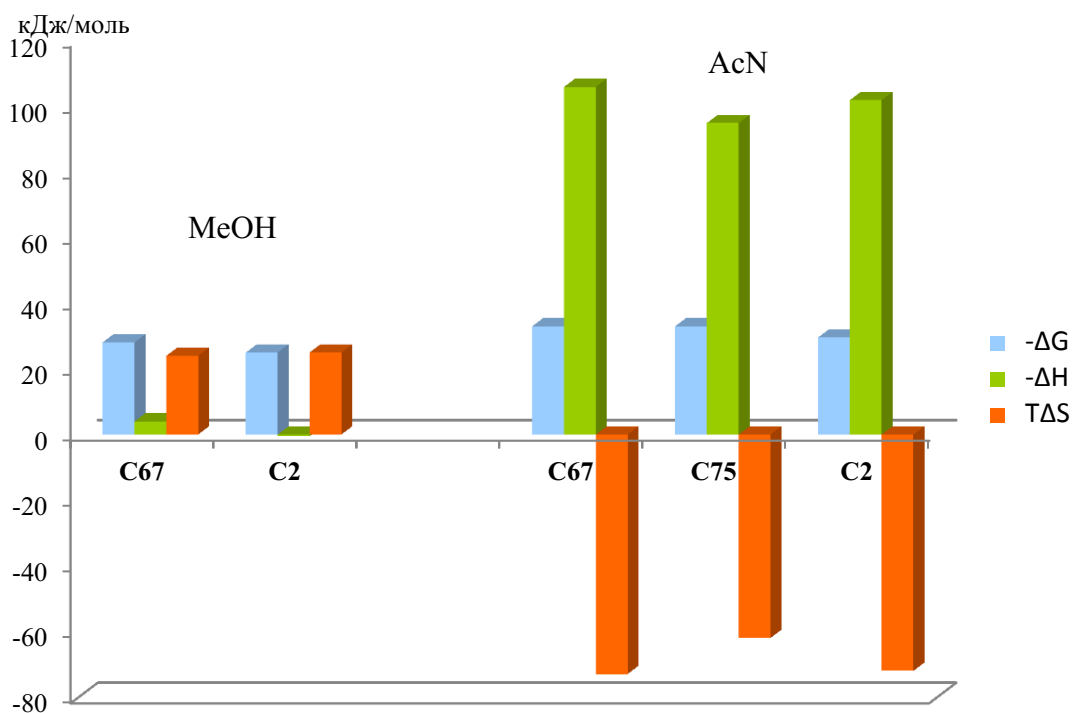


Рисунок 2.2.1-10 – Энергетические диаграммы комплексообразования европия в MeOH и AcN

Вклады энтальпии $-\Delta H$ очень низкие в метаноле (даже близкие к нулю) и очень высокие в ацетонитриле (около 100 кДж/моль). Это означает, что комплексообразование в метаноле должно преодолевать сильную сольватацию лиганда и катиона.

Совсем иначе дело обстоит в менее сольватирующем ацетонитриле: полученные очень низкие значения энтропии ($-73 < T\Delta S < -62$ кДж/моль) могут свидетельствовать о реорганизации лиганда во время комплексообразования.

Для комплексов с уранием (Рис. 2.2.1-11) ситуация в обоих растворителях очень похожа, поскольку энтальпийный вклад доминирует и в метаноле, и в ацетонитриле.

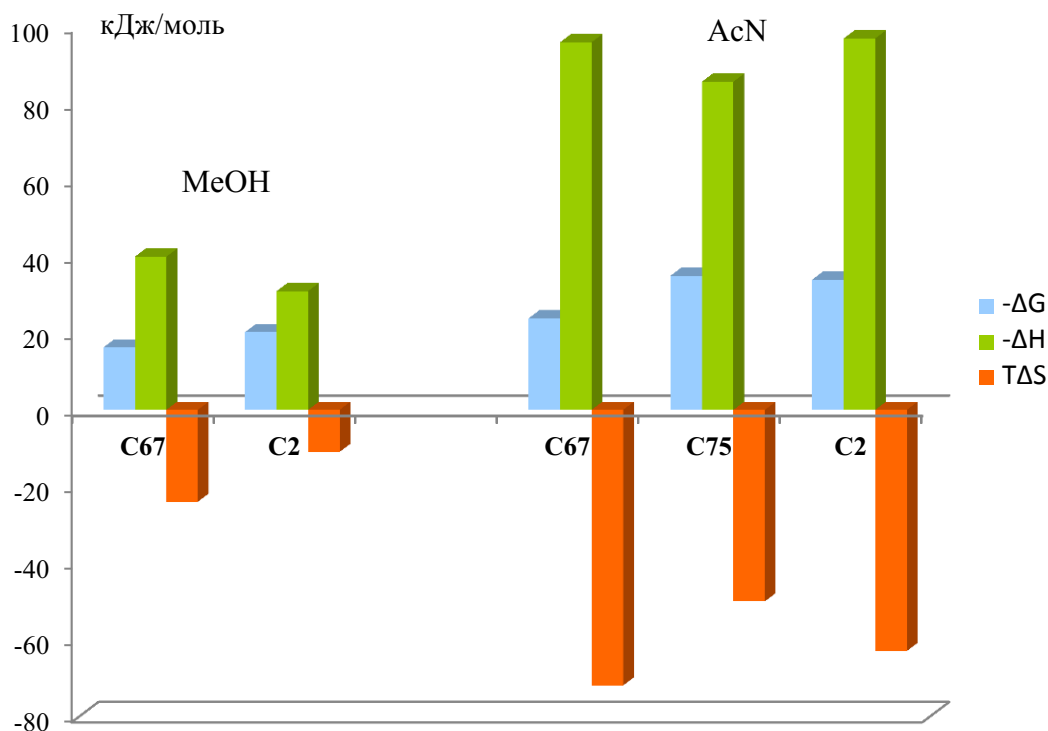


Рисунок 2.2.1-11 – Энергетические диаграммы комплексообразования уранила в MeOH и AcN

Отрицательные значения энтропии означают, что происходит реорганизация лиганда при комплексообразовании и потере степеней свободы.

Эффекты сольватации также важны, как видно из значений $-\Delta H$, которые намного выше в ацетонитриле (до 97 кДж/моль с **C2** вместо максимальных 40 кДж/моль с **C67** в метаноле).

Данные, полученные в ацетонитриле, показывают, что природа заместителя в функциональных группах не оказывает значительного влияния на термодинамические параметры комплексообразования. В случае европия константы устойчивости комплекса 1:1 и значения $-\Delta H$ и $T\Delta S$ более или менее одного порядка величины для всех изученных каликсаренов. Для уранила максимум устойчивости, наблюдаемый для **C75** ($\text{Alk} = i\text{-Pr}$), соответствует наименее неблагоприятным условиям энтропии.

2.2.2 Каликс[n]арены, замещённые фосфиноксидными группами по нижнему ободу

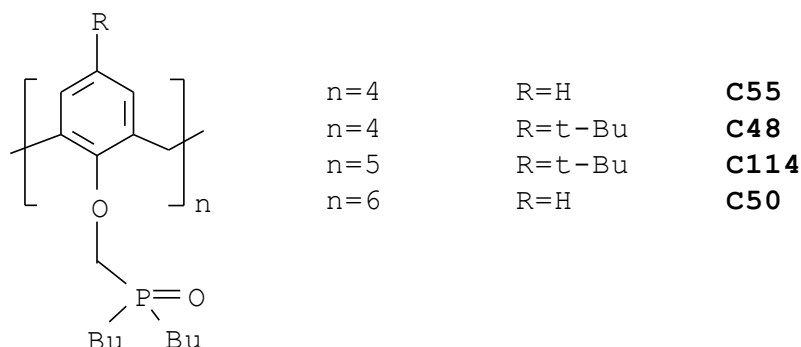


Рисунок 2.2.2-1 – Структурные формулы каликс[n]аренов, замещённых по нижнему ободу фосфиноксидными группами

Основные результаты спектрофотометрического титрования

Эксперимент проводился как в метаноле, так и в ацетонитриле. В обоих разбавителях спектральные изменения очень малы, однако более заметны, чем в случае замещённых по верхнему ободу аналогов. Основные результаты представлены в Табл. 2.2.2-1.

Среда комплексообразования – метанол

С лантанидами все протестированные модели для образующихся комплексов легко различаемы, кроме случая комплексообразования Yb^{3+} тетрамером **C48**. Наилучшие модели с тетрамерами **C55** и **C48** предполагают образования комплексов 1:1. С гексамером **C50**, напротив, предположительно, образуются комплексы 2:1.

При титровании раствора **C50** раствором нитрата тория происходит образование аморфного осадка, а с тетрамерами **C48** и **C55** зафиксировано образование примерно одинаковых по устойчивости комплексов 2:1. Наибольшие проблемы в интерпретации данных возникли для комплексов с уранил-ионом из-за его собственного высокого поглощения. Все предполагаемые модели были эквивалентны. Только в случае с соединением **C48** полученные данные можно было интерпретировать, как образование комплекса 2:1.

Таблица 2.2.2-1 – Константы устойчивости ($\log \beta \pm \sigma_{n-1}$) комплексов ионов металлов с каликсаренами **C55**, **C48** и **C50** в метаноле, $I = 10^{-2}$ моль/л (Et_4NNO_3)

Катион	Каликсарены			
	Состав комплекса M:L	C55 (n = 4, R = H)	C48 (n = 4, R = t-Bu)	C50 (n = 6, R = H)
La³⁺	1:1	$4,5 \pm 0,5$	$3,7 \pm 0,4$	-
	2:1	-	-	$6,1 \pm 0,6$
Eu³⁺	1:1	$3,8 \pm 0,5$	$3,9 \pm 0,2$	-
	2:1	-	-	$7,1 \pm 0,4$
Yb³⁺	1:1	$5,2 \pm 0,6$	Все модели эквивалентны	-
	2:1	-	-	$5,7 \pm 0,2$
Th⁴⁺	1:2	$6,8 \pm 0,4$	$6,7 \pm 0,3$	осадок
UO₂²⁺	2:1	Все модели эквивалентны	$6,9 \pm 0,6$	Все модели эквивалентны

Среда комплексообразования – ацетонитрил

В ацетонитриле было проведено титрование раствора пентамера **C114** с европием и уранил-нитратом, однако экспериментальные данные не позволили определить стехиометрию образующихся комплексов: во всех случаях экспериментальные точки плохо совпадали с теоретически рассчитанными для конкретной модели.

Основные результаты микрокалориметрического титрования

Среда комплексообразования - метанол

В зависимости от структуры изучаемого лиганда для европия в метаноле были отмечены различные виды термограмм.

Для тетрамеров **C55** и **C48** сигналы были очень слабыми (Рис. 2.2.2-2 и 2.2.2-3).

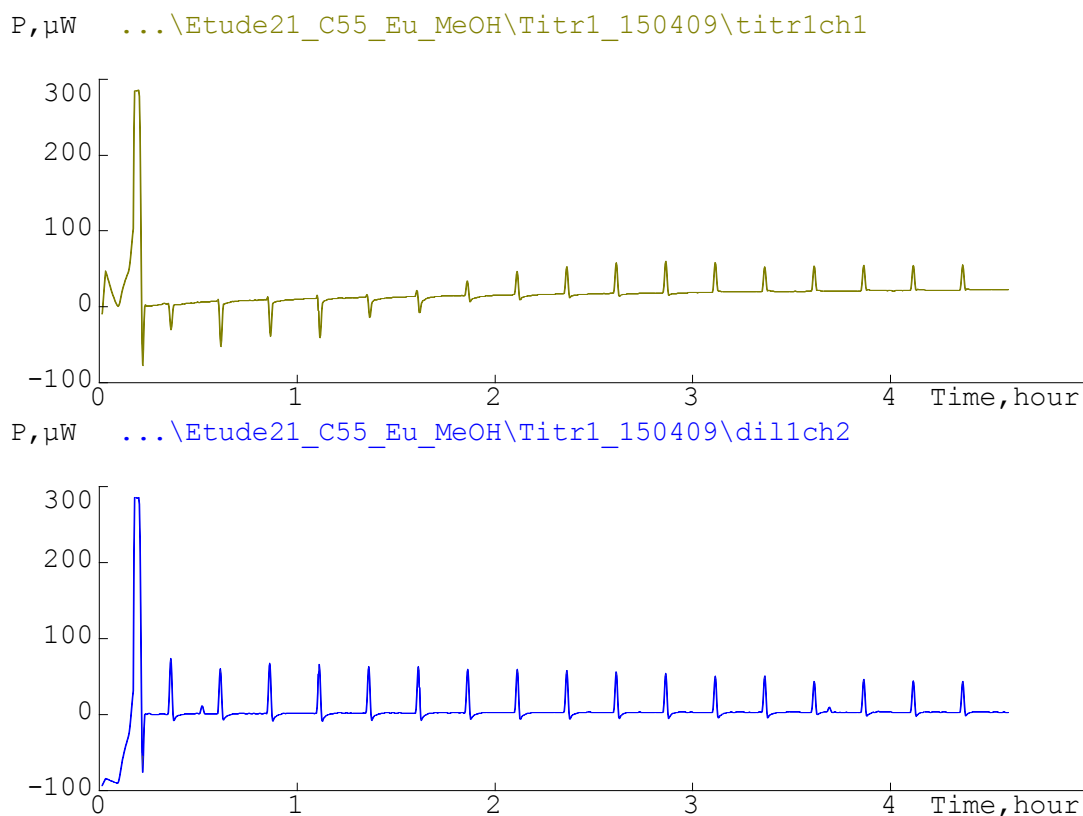


Рисунок 2.2.2-2 – Термограмма микрокалориметрического титрования 2,5 мл **C55** ($1,019 \times 10^{-3}$ моль/л): 17 инъекций по 15 μL раствора 0,025 моль/л $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ в MeOH. Время между инъекциями - 15 мин. Нижний график соответствует разбавлению соли в чистом MeOH.

Как показывает термограмма титрования, сначала сигналы слабо эндотермические, затем становятся экзотермическими и достигают своих конечных значений. Интерпретация термограмм показывает образование комплексов 1:1 с $\log \beta = 4,5 \pm 0,2$. Эти данные несколько выше значения ($\log \beta = 3,8 \pm 0,5$), определённого спектрофотометрическим методом.

Вид термограммы для тетрамера **C48** существенно отличается (Рис. 2.2.2-3).

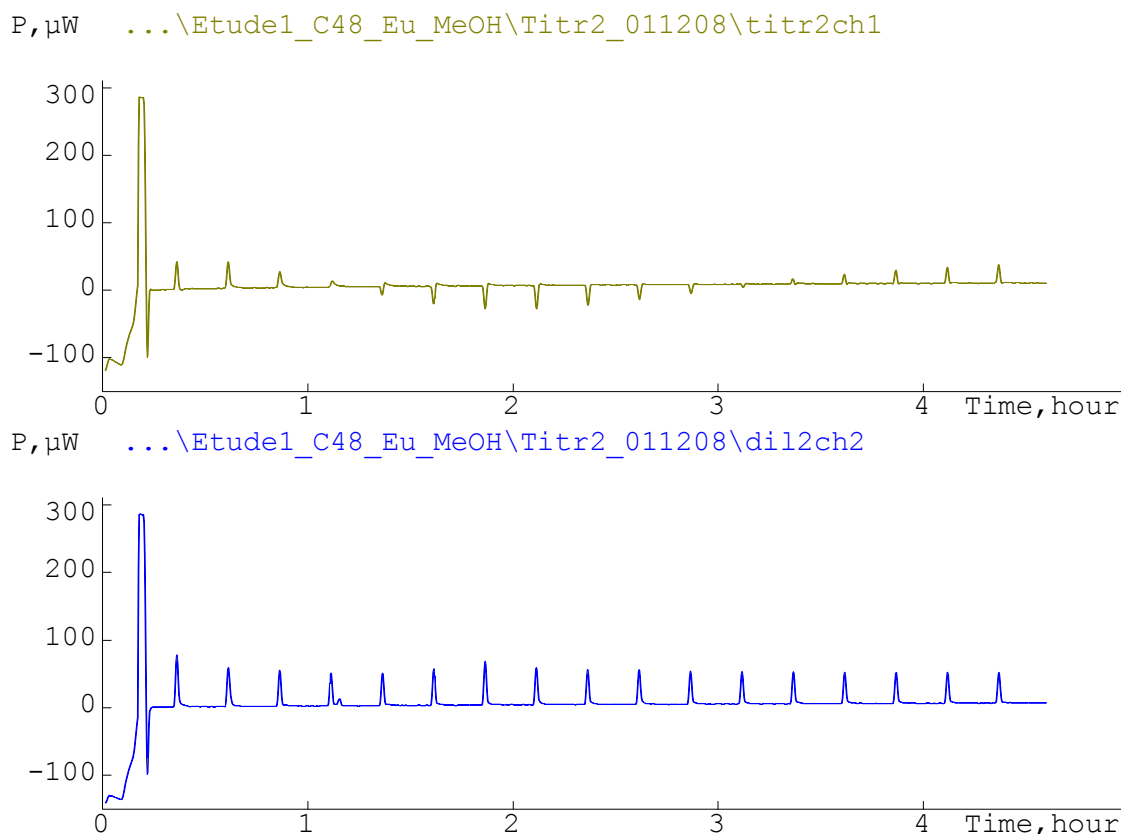


Рисунок 2.2.2-3 – Термограмма микрокалориметрического титрования 2,5 мл **C48** (0,002 моль/л): 17 инъекций по 15 μL раствора 0,032 моль/л $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ в MeOH. Время между инъекциями - 15 мин. Нижний график соответствует разбавлению соли в чистом MeOH.

В начале титрования сигналы слабо экзотермические, после достижения соотношения $M:L \sim 0,5$ их характер меняется, они становятся слегка эндотермическими и в конечном итоге - снова экзотермические. Интерпретация данных предполагает образование комплексов 1:1 и 1:2.

Рис. 2.2.2-4 позволяет сравнить экспериментальный скорректированный тепловой эффект (Q_{cplx}) в зависимости от объема титранта (раствор ионов металла) с расчетным тепловым эффектом, если рассматривается существование: а) компонента 1:1 и б) двух компонентов 1:1 и 1:2. Совершенно очевидно, что степень соответствия выше при рассмотрении наличия двух комплексов. Устойчивость комплекса 1:1 ($\log \beta = 4,55$), снова выше, чем значение, полученное при спектрофотометрическом титровании ($\log \beta = 3,9$).

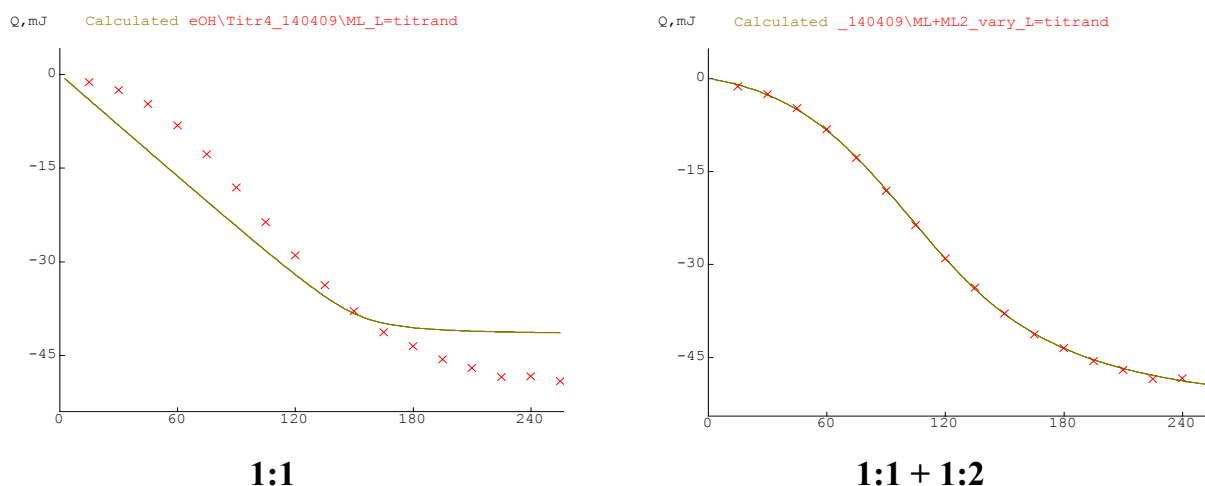


Рисунок 2.2.2-4 – Экспериментальные (x) и расчётные (линия) значения скорректированного тепла (Q_{cplx}) в зависимости от объёма добавленного титранта.

Предположения: только комплекс состава 1:1 или смесь - 1:1 и 1:2.

Титрование 2,5 мл раствора **C48** ($2,043 \times 10^{-3}$ моль/л): 17 инъекций по 15 μ L раствора 0,0341 моль/л $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ в MeOH.

Что касается пентамера **C114** и гексамера **C50**, их взаимодействие с европием вызывает экзотермические эффекты (Рис. 2.2.2-5 и 2.2.2-6).

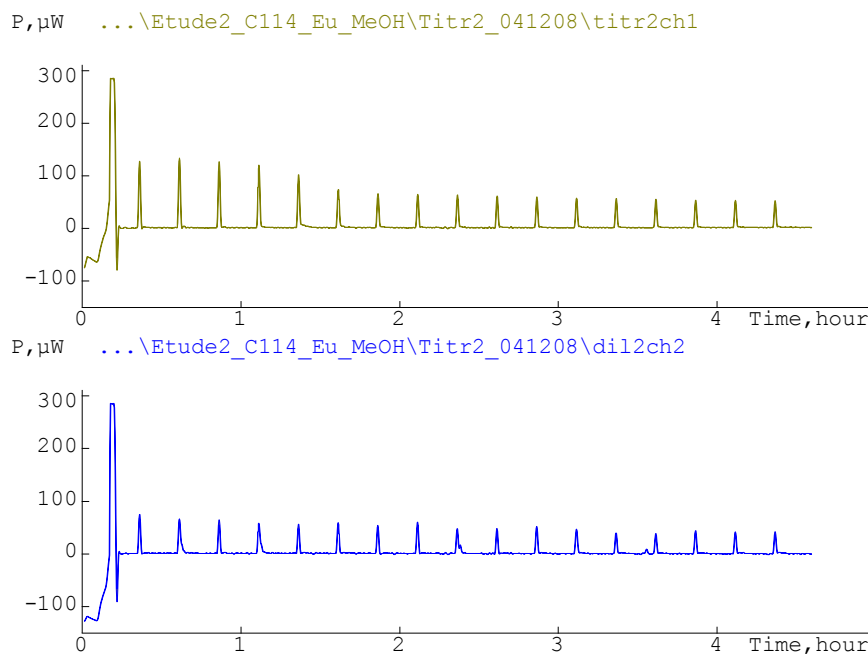


Рисунок 2.2.2-5 – Термограмма микрокалориметрического титрования 2,5 мл **C114** ($1,023 \times 10^{-3}$ моль/л): 17 инъекций по 15 μ L раствора 0,035 моль/л $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ в MeOH. Время между инъекциями - 15 мин. Нижний график соответствует разбавлению соли в чистом MeOH.

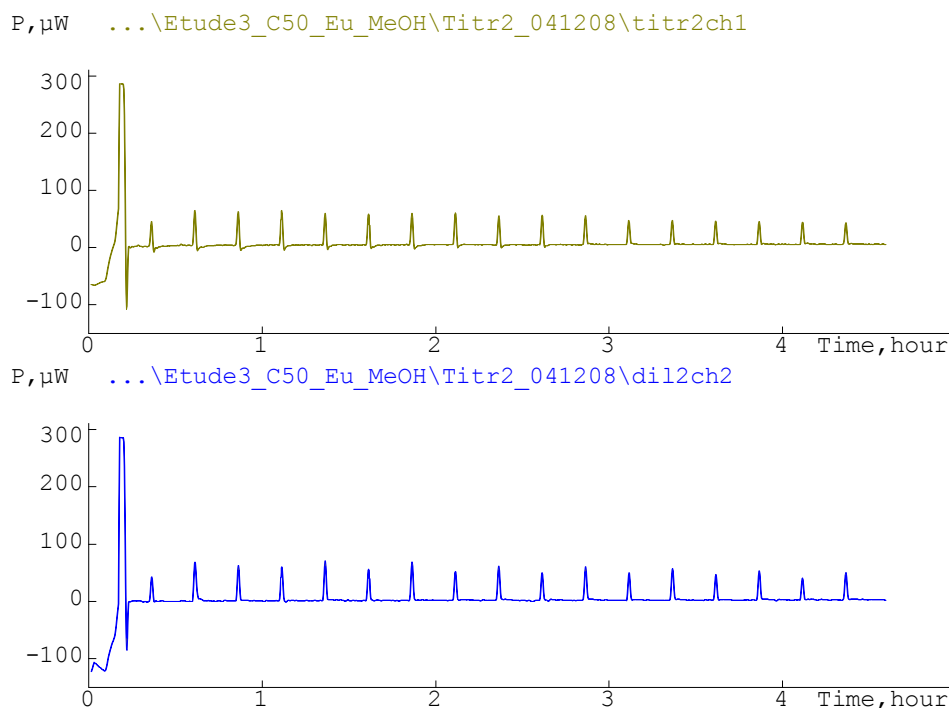


Рисунок 2.2.2-6 – Термограмма микрокалориметрического титрования 2,5 мл **C50** ($1,77 \times 10^{-3}$ моль/л): 17 инъекций по 15 μL раствора 0,035 моль/л $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ в MeOH. Время между инъекциями - 15 мин. Нижний график соответствует разбавлению соли в чистом MeOH.

Хотя тепловые эффекты не очень выражены, особенно с поправкой на разбавление, но достаточны, чтобы предположить стехиометрию 1:1 для образовавшихся комплексов и рассчитать их константы устойчивости.

У **C114** устойчивость того же порядка величины, что и у соответствующего тетрамера **C48**, с учетом доверительного интервала ($\log \beta = 4,8$ и $4,55$ соответственно). С **C50** это значение намного ниже ($\log \beta = 2,9 \pm 0,2$).

При комплексообразовании урана в метаноле для всех изученных каликсаренов данного ряда тепловые эффекты являются сильно экзотермическими.

Рисунок 2.2.2-7 иллюстрирует случай гексамера **C50**. Более слабые сигналы наблюдаются для **C114**. Во всех случаях эти термические эффекты могут быть однозначно интерпретированы образованием комплексов 1:1, константы устойчивости которых представлены в Табл. 2.2.2-2.

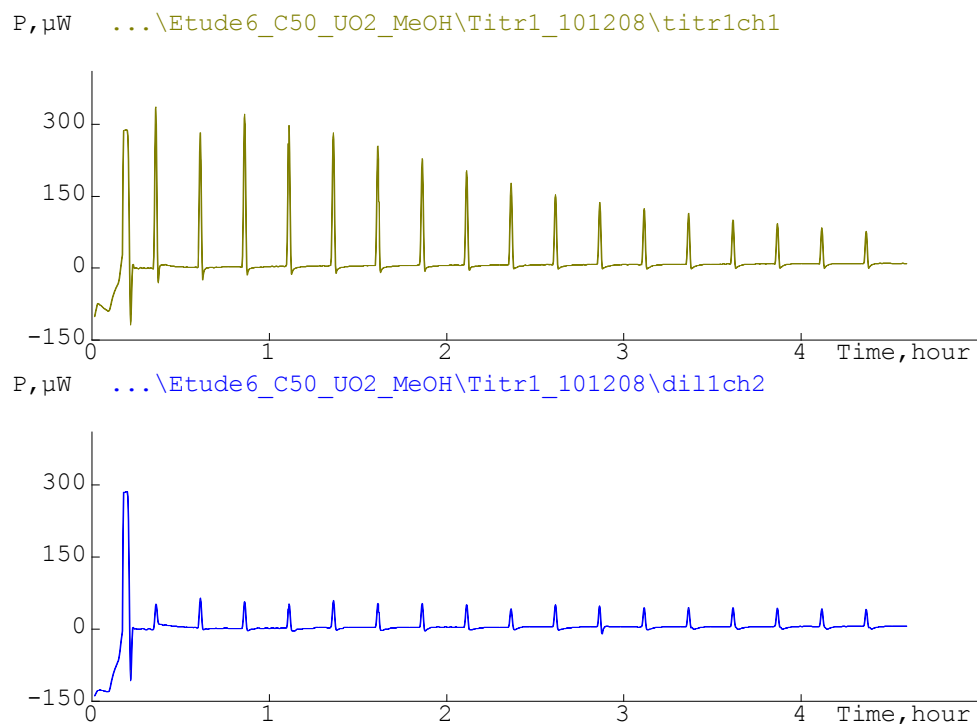


Рисунок 2.2.2-7 – Термограмма микрокалориметрического титрования 2,5 мл **C50** ($1,77 \times 10^{-3}$ моль/л): 17 инъекций по 15 μL раствора 0,035 моль/л $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ в MeOH. Время между инъекциями - 15 мин. Нижний график соответствует разбавлению соли в чистом MeOH.

Таблица 2.2.2-2 - Константы устойчивости ($\log \beta \pm \sigma_{n-1}$) и термодинамические параметры комплексообразования (кДж/моль) нитратов европия и уранила с каликс[*n*]аренами **C55**, **C48**, **C114** и **C50** в MeOH

Катион	L	Состав комплекса M:L	$\log \beta$	$-\Delta G$	$-\Delta H$	$T\Delta S$
Eu^{3+}	C55	1:1	$4,5 \pm 0,2$	26 ± 1	-15 ± 2	41 ± 3
	C48	1:1	$4,55 \pm 0,03^{\text{a)}}$	$25,9 \pm 0,2$	$-10,7 \pm 0,3$	$36,6 \pm 0,5$
		1:2	$7,72 \pm 0,06$	$44,0 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,1$	$42,4 \pm 0,4$
	C114	1:1	$4,8 \pm 0,9$	27 ± 5	5 ± 1	22 ± 6
	C50	1:1	$2,9 \pm 0,2$	17 ± 1	-6 ± 1	23 ± 2

UO_2^{2+}	C55	1:1	$4,7 \pm 0,1$	$26,8 \pm 0,6$	12 ± 2	15 ± 3
	C48	1:1	$5,1 \pm 0,4$	29 ± 2	$16,7 \pm 0,3$	12 ± 2
	C114	1:1	$2,7 \pm 0,1$	$15,4 \pm 0,6$	34 ± 3	-19 ± 4
	C50	1:1	$3,26 \pm 0,03$	19 ± 2	32 ± 1	-13 ± 3

Среда комплексообразования – ацетонитрил

В ацетонитриле микрокалориметрическое титрование проводили для тетрамера **C55**, пентамера **C114** и гексамера **C50**. Было установлено, что эффект разбавления растворов европия и уранила в ацетонитриле носит эндотермический характер, а эффекты комплексообразования обоих катионов сильно экзотермичны. Результаты комплексообразования в ацетонитриле приведены в Табл. 2.2.2-3.

Было установлено, что с европием тетрамер **C55** ($n = 4$, $R = \text{H}$) образует исключительно комплекс состава 1:1. Пентамер **C114** ($n = 5$, $R = t\text{-Bu}$) также образует комплекс 1:1, который сопровождается комплексом 2:1 ($\log \beta = 7 \pm 1$ и $\log \beta = 11 \pm 2$). С гексамером **C50** комплексообразование дает очень сложные термограммы, показывающие два сильных экзотермических тепловых эффекта, за которыми следует эндотермический этап, усиливающийся в конце, вплоть до достижения значений, соответствующих эффекту разбавления. Эта форма, очевидно, показывает существование по крайней мере двух явлений и, конечно, образование очень стабильного комплекса 2:1, но термограммы не могут быть правильно интерпретированы. Это может быть связано с природой **C50**, который представляет собой *пара*-деалкилированный гексамер, гораздо более гибкий, чем низшие олигомеры. Для уранил-иона термограммы можно интерпретировать как образование комплексов 1:1 с **C114** и **C50**, а также 2:1 - с **C55**. На Рис. 2.2.2-8 и 2.2.2-9 представлены термограммы микрокалориметрического титрования раствора каликсарена **C114** с обоими металлами.

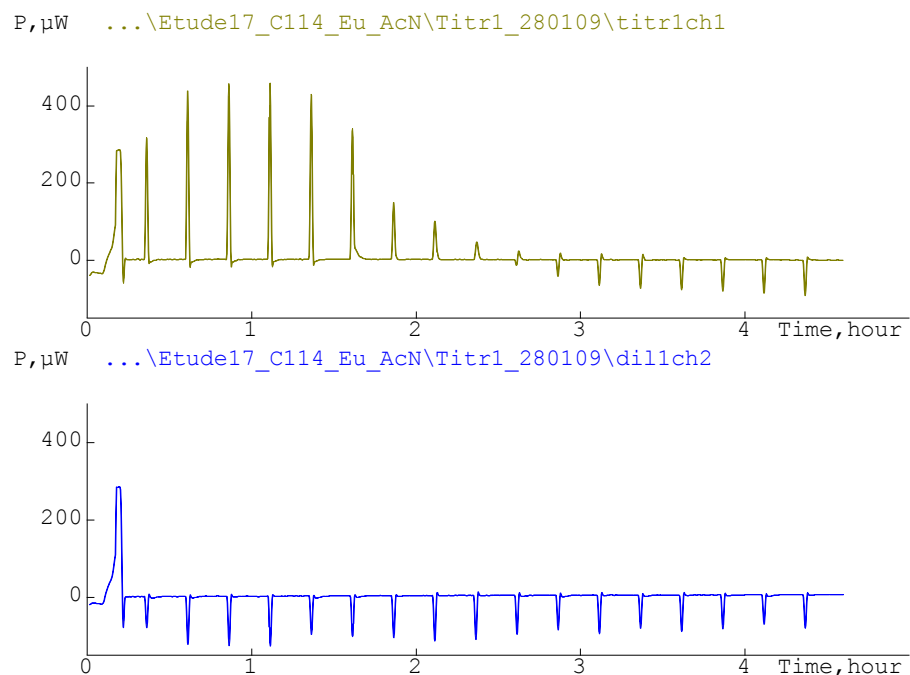


Рисунок 2.2.2-8 – Термограмма микрокалориметрического титрования 2,5 мл **C114** ($0,748 \times 10^{-3}$ моль/л): 17 инъекций по 15 μL раствора $0,0203$ моль/л $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ в AcN . Время между инъекциями - 15 мин. Нижний график соответствует разбавлению соли в чистом AcN .

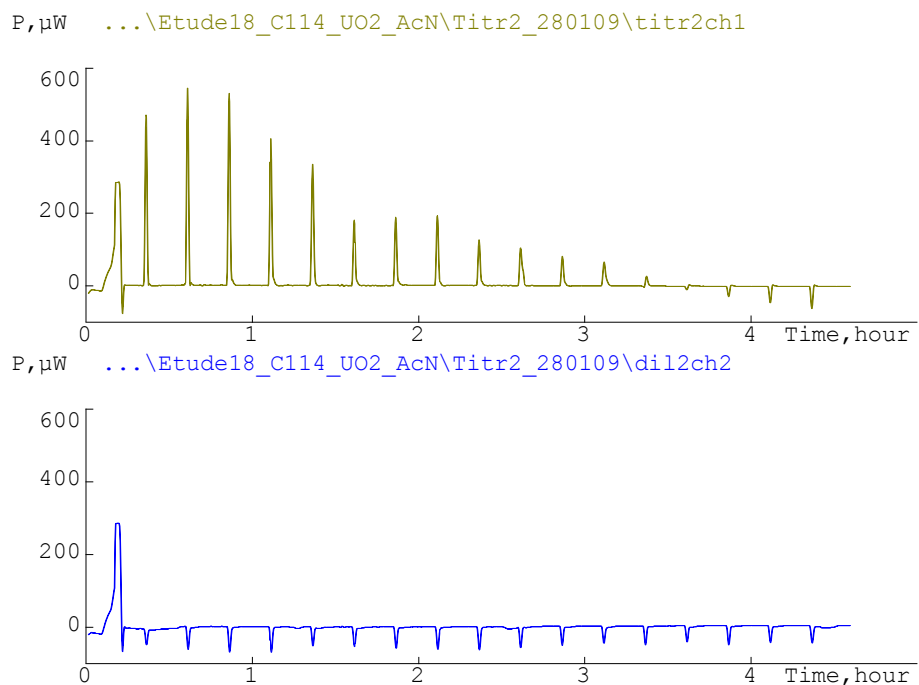


Рисунок 2.2.2-9 – Термограмма микрокалориметрического титрования 2,5 мл **C114** ($0,748 \times 10^{-3}$ моль/л): 17 инъекций по 15 μL раствора $0,0201$ моль/л $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ в AcN . Время между инъекциями - 15 мин. Нижний график соответствует разбавлению соли в чистом AcN .

Таблица 2.2.2-3 - Константы устойчивости ($\log \beta \pm \sigma_{n-1}$) и термодинамические параметры комплексообразования (кДж/моль) нитратов европия и уранила с каликс[*n*]аренами **C55**, **C114** и **C50** в AcN.

Катион	L	Состав комплекса M:L	$\log \beta$	$-\Delta G$	$-\Delta H$	$T\Delta S$
Eu³⁺	C55	1:1	$4,14 \pm 0,05$	$23,6 \pm 0,2$	76 ± 5	-52 ± 5
	C114	1:1	7 ± 1	40 ± 6	82 ± 1	-42 ± 7
		2:1	11 ± 2	68 ± 12	$111,2 \pm 0,5$	-48 ± 14
UO₂²⁺	C55	2:1	$10,7 \pm 0,1$	$61,0 \pm 0,6$	92 ± 1	-31 ± 2
	C114	1:1	$3,72 \pm 0,08$	$21,2 \pm 0,4$	135 ± 7	-114 ± 7
	C50	1:1	$3,6 \pm 0,2$	21 ± 1	155 ± 18	134 ± 19

Заключение к разделу

Сравнение стехиометрии комплексов европия и уранила, образующихся с каликсаренами **C55** и **C48** в метаноле не показывает больших различий: с обоими лигандами комплексы европия 1:1 обладают одинаковой устойчивостью, около 4,5 логарифмических единиц, но при этом замещённый *трет*-бутильной группой по верхнему ободу **C48** образует одновременно два вида комплексов – 1:1 и 1:2.

Аналогичное сравнение в случае извлечения урана показывает, что значение константы устойчивости для комплекса с *пара*-замещённым **C48** выше (5,1 вместо 4,7 логарифмических единиц).

Степень конденсации оказывает влияние на устойчивость образующихся комплексов каликсарена с европием: сравнение комплексообразования тетрамера **C55** и гексамера **C50** в метаноле показывает снижение устойчивости комплексов европия состава 1:1 с 4,5 до 2,9 логарифмических единиц. Аналогичная зависимость наблюдается и для уранильного комплекса, устойчивость которого снижается с 4,7 до 3,26 логарифмических единиц.

Сравнение комплексов тетрамера **C48** и пентамера **C114** в метаноле показывает образование комплексов 1:1 с европием, а в случае тетрамера – ещё и комплексов состава 1:2. Устойчивость комплексов 1:1 находится в пределах экспериментальной ошибки одного порядка. С уранилом с обоими лигандами образуются комплексы 1:1, но при переходе от тетрамера к пентамеру значение константы устойчивости резко уменьшается (с 5,1 до 2,7).

Когда сравнение возможно, общая тенденция при переходе от метанола к ацетонитрилу заключается в повышении устойчивости комплексов, за исключением **C55**, чей комплекс с европием всё же немного менее устойчив в ацетонитриле (4,14 логарифмических единиц), чем в метаноле (4,5 логарифмических единиц). Отмечено также, что в ацетонитриле стехиометрия комплексов с уранилом неодинакова: 2:1 для тетрамера **C55** и 1:1 для гексамера **C50**. С **C114** устойчивость комплексов 1:1 с европием увеличивается с $\log \beta = 4,8$ в метаноле до $\log \beta = 7$ в ацетонитриле, причём при этом в ацетонитриле образуется и вторая разновидность комплексов – 2:1. С уранилом устойчивость комплекса 1:1 в ацетонитриле в десять раз выше, чем в метаноле.

Представленная на Рис. 2.2.2-10 энергетическая диаграмма процесса комплексообразования европия показывает существующие различия в движущих силах стабилизации соответствующих комплексов в метаноле и ацетонитриле.

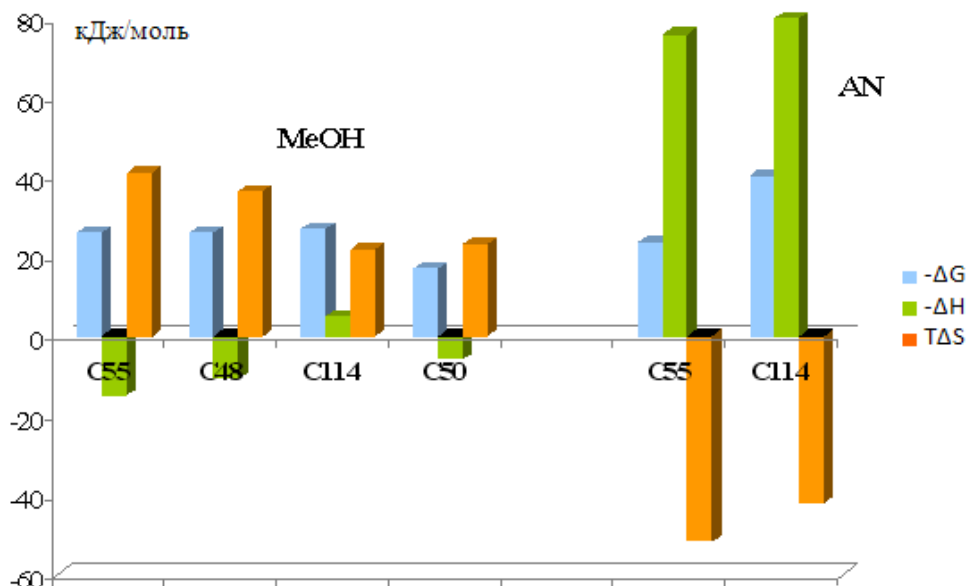


Рисунок 2.2.2-10 – Энергетическая диаграмма комплексообразования европия в метаноле и ацетонитриле

Как видно из анализа полученной диаграммы, стабилизация комплексов европия 1:1 в метаноле, как правило, имеет энтропийное происхождение ($T\Delta S > 0$) с отрицательными значениями $-\Delta H$, за исключением **C114**, для которых оно слегка положительно. Отсутствие или присутствие *n*-трет-бутильной группы в тетрамере (сравнение **C50** с **C48**) не оказывает большого влияния на термодинамические параметры, но есть эффект компенсации между вкладом энтальпии ($-\Delta H$), который увеличивается от тетрамеров к пентамеру **C114**, с энтропийным вкладом ($T\Delta S$), который уменьшается. В ацетонитриле стабилизация осуществляется исключительно за счет энтальпии, причем эти вклады гораздо более важны, чем в метаноле, как и ожидалось в менее сольватирующем растворителе.

Что касается уранил-иона в метаноле (Рис. 2.2.2-11), более высокая устойчивость его комплексов 1:1 с тетрамером обусловлена благоприятным вкладом энтальпии и энтропии. Для пентамера и гексамера наблюдается сильное увеличение $-\Delta H$, а уменьшение $T\Delta S$ становится отрицательным. Это показывает, что усиление связывания из-за большего количества областей связывания уравнивается конформационной реорганизацией. В ацетонитриле ситуация снова характеризуется очень высокими значениями энтальпии ($-\Delta H$) и очень отрицательной энтропией ($T\Delta S$).

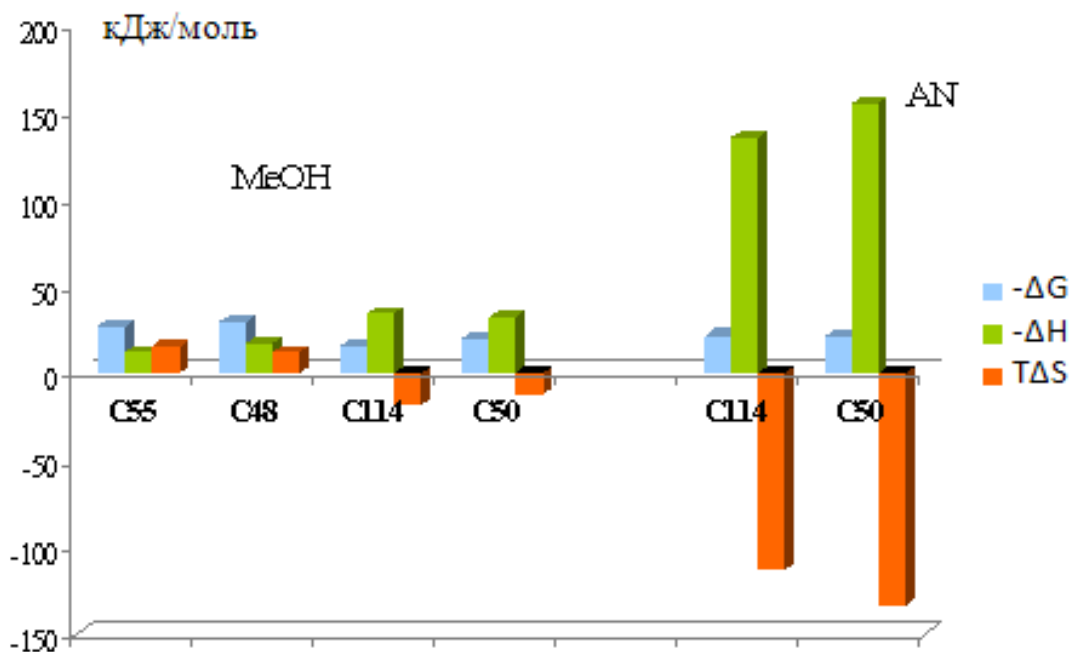


Рисунок 2.2.2-11 – Энергетическая диаграмма комплексообразования уранила в метаноле и ацетонитриле

2.2.3 Каликсарен-дифосфонаты

Для пары структурно близких каликсарен-дифосфонатов **C84** и **C86** (Рис. 2.2.3-1), проявивших наибольшее различие в свойствах при исследовании их экстракционной способности по отношению к америцию и европию (Раздел 3.1.1 Главы 3) было проведено спектрофотометрическое и микрокалориметрическое титрование в метаноле и ацетонитриле. С их помощью предполагалось объяснить anomальное поведение соединения **C84** ($R = \text{Pr}$), показанное при экстракции.

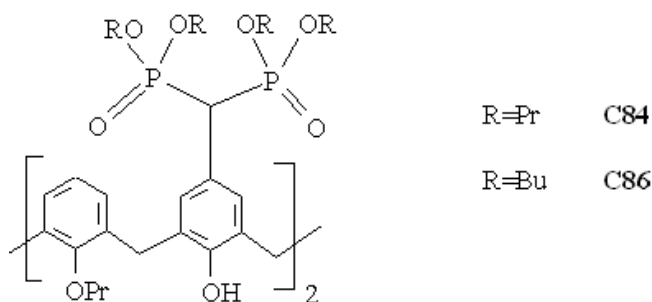


Рисунок 2.2.3-1 – Структурные формулы каликсарен-дифосфонатов **C84** и **C86**

Основные результаты спектрофотометрического титрования

Среда комплексообразования – метанол

Как и в случае с калискаликсарен-фосфиноксидами, основным недостатком данного метода являются очень малые изменения, видимые в спектрах в результате комплексообразования. На Рис. 2.2.3-2 представлен типичный пример экспериментальных данных, полученных в результате титрования раствора каликсарена **C84** ($R = \text{Pr}$) раствором $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ в метаноле. В данных условиях интерпретация данных весьма трудная. Основные результаты представлены в Табл. 2.2.3-1.

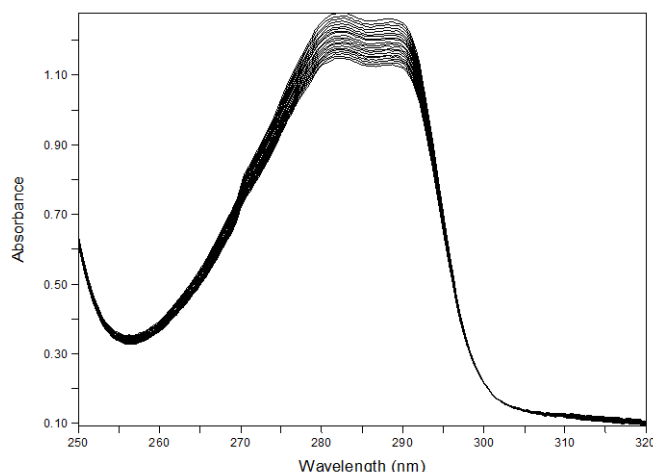


Рисунок 2.2.3-2 – Спектрофотометрическое титрование раствора каликсарена **C84** ($C_L = 2,18 \times 10^{-4}$ моль/л) раствором $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ в метаноле ($0 < R = C_M/C_L < 9,5$)

Таблица 2.2.3-1 - Константы устойчивости ($\log \beta \pm \sigma_{n-1}$) комплексом ионов металлов с каликсаренами **C84** и **C86** в метаноле, $I = 10^{-2}$ моль/л (Et_4NNO_3)

Катион	Состав комплекса M:L	Каликсарены	
		C84	C86
Eu³⁺	1:1	-	$3,9 \pm 0,2$
	2:1	$6,7 \pm 0,8$	-
Yb³⁺	2:1	$7,4 \pm 0,8$	Все модели эквивалентны
Th⁴⁺	2:1	Все модели эквивалентны	$7,4 \pm 0,4$
UO₂²⁺	2:1	$7,53 \pm 0,04$	$6,60 \pm 0,07$

С соединением **C84** наиболее точно интерпретируемы составы комплексов с европием и иттербием 2:1 (принимая для европия во внимание образование также комплекса ML), в то время как с **C86** и европием идентифицирован только комплекс 1:1. В случае лантана и иттербия с **C86** все рассматриваемые модели были эквивалентны.

С торием **C86** образует комплексы M_2L .

Результаты комплексообразования уранил-нитрата каликсаренами **C84** и **C86** можно интерпретировать, как образование комплекса M_2L , который несколько более устойчив в случае **C84** ($\log \beta = 7,53$), чем в случае **C86** ($\log \beta = 6,60$).

Среда комплексообразования - ацетонитрил

Смена разбавителя с метанола на ацетонитрил не улучшила спектральную картину. Основные результаты интерпретации экспериментальных данных представлены в Табл. 2.2.3-2.

Таблица 2.2.3-2 – Константы устойчивости ($\log \beta \pm \sigma_{n-1}$) катионов металлов с каликсаренами **C84** и **C86** в ацетонитриле, $I = 10^{-2}$ mol/L (Et_4NNO_3)

Катион	Состав комплекса M:L	Каликсарены	
		C84	C86
La³⁺	2:1	$6,7 \pm 0,8$	Все модели эквивалентны
Eu³⁺	-	осадок	Все модели эквивалентны

Основные результаты микрокалориметрического титрования

Среда комплексообразования - метанол

Типичные термограммы, соответствующие титрованию каликсарен-дифосфонатов европием и уранил-нитратом в метаноле, показаны на Рис. 2.2.3-3 и 2.2.3-4.

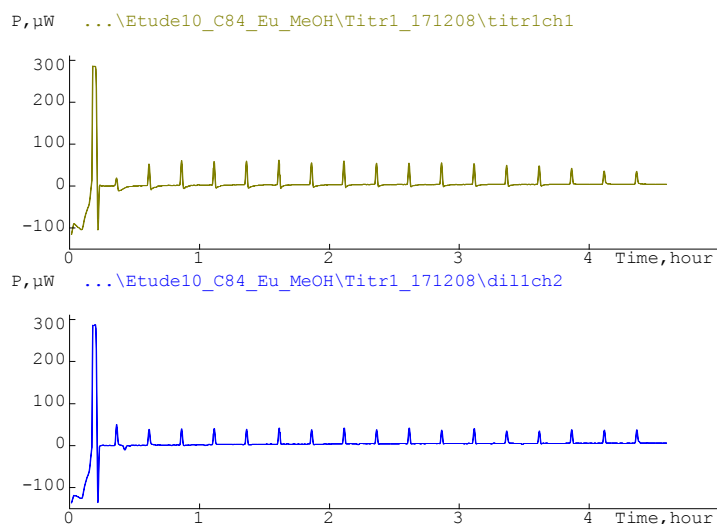


Рисунок 2.2.3-3 – Термограмма микрокалориметрического титрования 2,5 мл **C84** ($1,022 \times 10^{-3}$ моль/л): 17 последовательных инъекций по 15 μL раствора 0,0315 моль/л $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ в MeOH. Время между инъекциями - 15 мин. Нижний график соответствует разбавлению соли в чистом MeOH

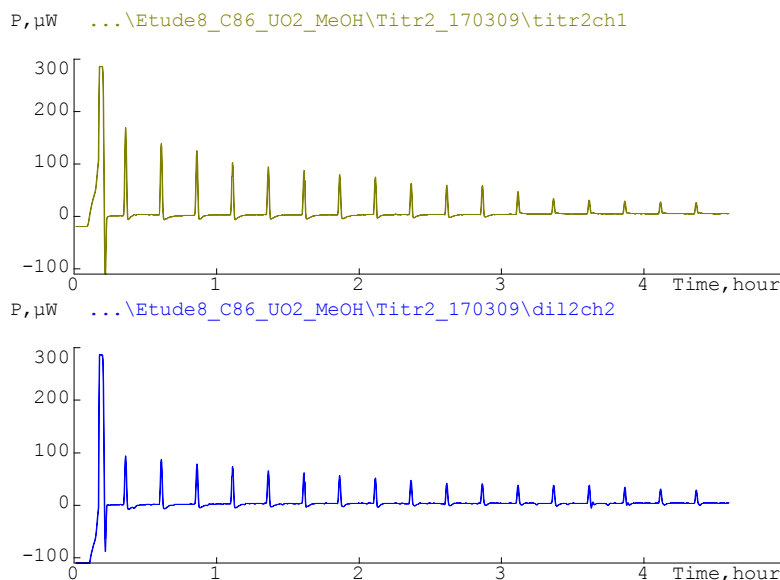


Рисунок 2.2.3-4 – Термограмма микрокалориметрического титрования 2,5 мл **C86** ($1,055 \times 10^{-3}$ моль/л): 17 инъекций по 15 μL раствора 0,0494 моль/л $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ в MeOH . Время между инъекциями - 15 мин. Нижний график соответствует разбавлению соли в чистом MeOH .

Как показывают приведённые термограммы, тепловые эффекты, возникающие при титровании лигандов обоими катионами, носят экзотермический характер и довольно слабы. После поправки на разведение (также экзотермическое) они остаются очень маленькими, поэтому интерпретация данных, т.е. выбор лучшей расчётной модели в данном случае неочевиден, особенно с **C86** и обоими катионами. Результаты титрования представлены в Табл. 2.2.3-3.

Таблица 2.2.3-3 - Термодинамические параметры (кДж/моль) комплексообразования нитратов европия и уранила с каликсарен-дифосфонатами **C84** и **C86** в MeOH

L	Катион	Состав комплекса M:L	$\log \beta$	$-\Delta G$	$-\Delta H$	$T\Delta S$
C84	Eu^{3+}	1:2	$6,2 \pm 0,1$	$35,3 \pm 0,6$	-6 ± 1	41 ± 2
	UO_2^{2+}	1:2	$6,0 \pm 0,2$	34 ± 1	$18,8 \pm 0,7$	15 ± 2
C86	Eu^{3+}	1:1	$3,30 \pm 0,05$	$18,8 \pm 0,3$	-3 ± 2	22 ± 2
	UO_2^{2+}	1:2	$5,77 \pm 0,01$	$32,90 \pm 0,06$	19 ± 4	14 ± 4

Согласно полученным данным, европий комплексуется каликсареном **C84** в форме ML_2 , что сопровождается небольшим положительным изменением энтальпии. Предположение об одновременном присутствии в растворе смеси комплексов ML или M_2L даёт неудовлетворительное совпадение между расчётом и экспериментальными данными. Аналогичная ситуация и для смеси ML и ML_2 . Для комплекса европия с **C86** лучшая модель соответствовала стехиометрии 1:1 ($\log \beta = 3,3$), но при этом значение энтальпии комплексообразования было определено с плохой точностью, будучи очень близким к нулю. Эта стехиометрия и значение константы устойчивости согласуются с имеющимися для данных систем спектрофотометрическими измерениями ($\log \beta = 3,9$).

В случае проведения жидкостной экстракции европия из 0,3 моль/л HNO_3 в *мета*-нитробензотрифториде (*м*-НБТФ) кажущиеся сольватные числа предполагают образование сольватом состава 1:1 и/или 1:2 с лигандами **C82** и **C84**.

При образовании комплексов с уранил-нитратом в метаноле тепловые эффекты процесса после корректировки разведения были более значительными и всё ещё экзотермическими. Их можно интерпретировать с обоими лигандами как образование комплекса 1:2 с небольшими отрицательными (экзотермическими) изменениями энтальпии.

Среда комплексообразования - ацетонитрил

Термограммы, соответствующие комплексообразованию в ацетонитриле, представлены на Рис. 2.2.3-5 и 2.2.3-6. В этом растворителе тепловые эффекты раствора сравнения для обоих катионов эндотермические.

Термограммы, соответствующие комплексообразованию европия с лигандами **C84** и **C86**, сложнее, чем в метаноле. Сигналы являются сильно экзотермическими вплоть до достижения соотношения металла к лиганду *с.а.* 1; затем они становятся выраженно эндотермическими, со значениями более положительными, чем те, что соответствуют разбавлению, прежде чем достичь конечных значений, близких к разбавлению.

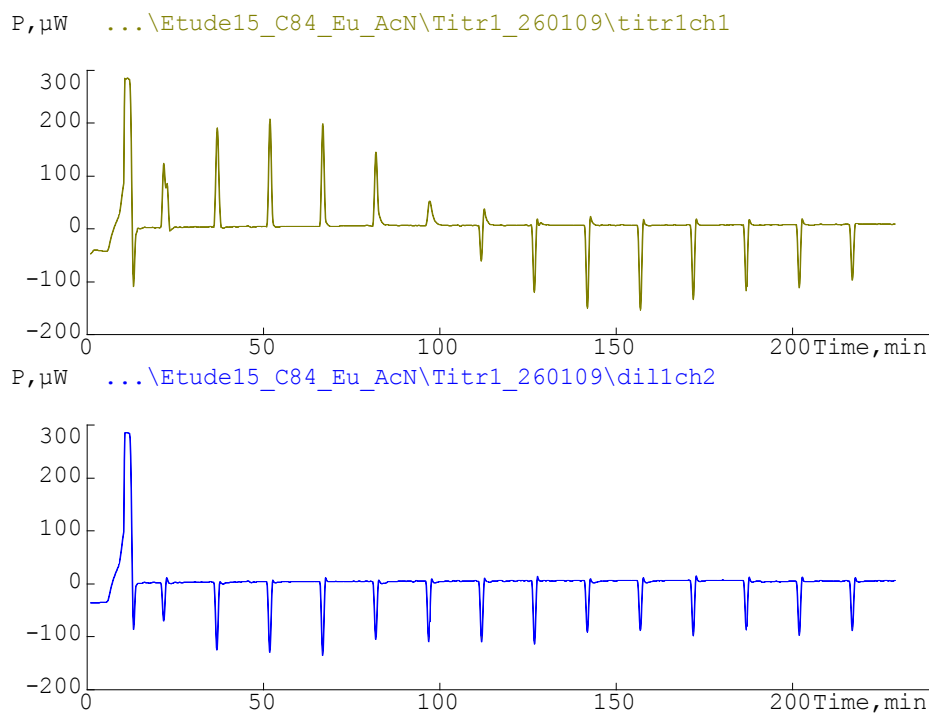


Рисунок 2.2.3-5 – Термограмма микрокалориметрического титрования 2,5 мл **C84** ($C_L = 7,19 \times 10^{-4}$ моль/л): 17 инъекций по 15 μL раствора 0,02027 моль/л $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ в AcN .

Нижний график соответствует разбавлению соли в чистом AcN .

В случае **C86** первая часть термограммы хорошо интерпретируется присутствием комплекса ML (Табл. 2.2.3-4). Очевидно, после этого происходит второе явление, которое может соответствовать образованию M_2L . Однако учет образования такого вида комплексов был неудовлетворительным.

В случае комплексообразования с ураном на термограммах (Рис. 2.2.3-6) присутствуют экзотермические пики до тех пор, пока отношение концентраций металла к лиганду не будет равным *c.a.* 2. Это сопровождается эндотермическими сигналами, соответствующими разбавлению. Приемлемое соответствие полученных экспериментальных данных и расчётов стехиометрии образующихся комплексов было получено с учетом M_2L .

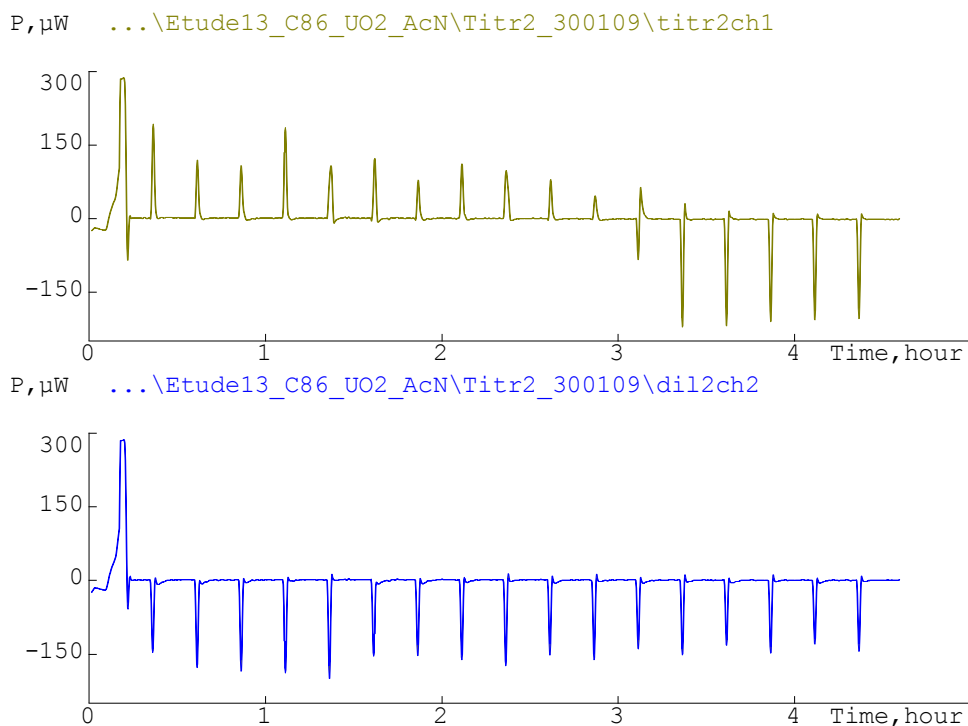


Рисунок 2.2.3-6 – Термограмма микрокалориметрического титрования 2,5 мл **C86** ($1,024 \times 10^{-3}$ моль/л): 17 инъекций по 15 μL раствора 0,03547 моль/л $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ в AcN.

Нижний график соответствует разбавлению соли в чистом AcN.

Таблица 3.2.3-4 - Термодинамические параметры (кДж/моль) комплексообразования нитратов европия и уранила с **C84** и **C86** в AcN

L	Катион	Состав комплекса M:L	$\log \beta$	$-\Delta G$	$-\Delta H$	$T\Delta S$
C84	Eu^{3+}	1:1	$5,46 \pm 0,06$	$31,1 \pm 0,3$	$55,0 \pm 0,3$	-24 ± 1
	UO_2^{2+}	2:1	$10,0 \pm 0,2$	57 ± 1	50 ± 3	7 ± 4
C86	Eu^{3+}	1:1	$6,5 \pm 0,1$	$37,0 \pm 0,6$	58 ± 3	-21 ± 4
	UO_2^{2+}	2:1	$11,7 \pm 0,7$	67 ± 4	56 ± 1	11 ± 5

Заключение к разделу

Интерпретация результатов микрокалориметрического титрования, проведенного в метаноле и ацетонитриле с каликсарен-дифосфонатами, показывает образование с европием комплекса ML_2 с **C84** и комплекса ML с **C86**. В случае уранил-иона с обоими лигандами наблюдается образование комплексов 1:2. Главным отличием этих систем является многообразие форм, в которых извлекается целевой катион, например, **C84** образует с европием комплекс 1:2 в метаноле и комплекс 1:1 - в ацетонитриле, в то

время как доминирующий состав сольватов при жидкостной экстракции *m*-НБТФ, по-видимому, ML.

В отношении стабилизации комплексов европия 1:1 (Рис. 2.2.3-7) с каликсарен-дифосфонатами обнаружены те же тенденции, что и для каликсарен-фосфиноксидов, т.е. энтропийный вклад становится неблагоприятным в ацетонитриле из-за более низкой сольватации.

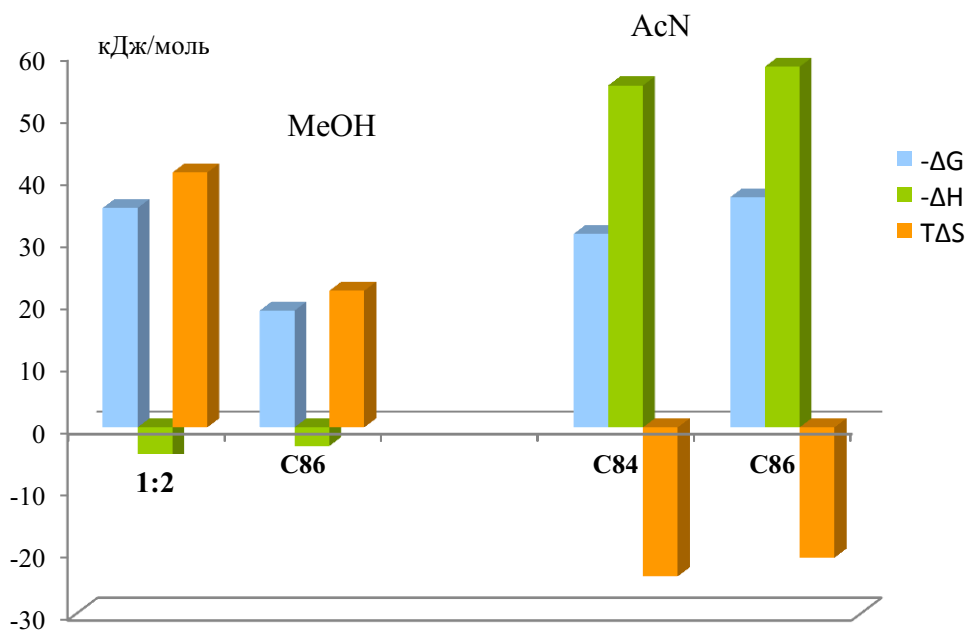


Рисунок 2.2.3-7 – Энергетическая диаграмма комплексообразования европия в MeOH и AcN

Стабилизация комплексов 1:2 уранила с обоими лигандами в метаноле (Рис. 2.2.3-8) аналогична, происходя из благоприятных условий энтальпии и энтропии, тогда как для комплекса 1:2 **C84** с европием это происходит только из-за энтропии, которая перекрывает неблагоприятный вклад энтальпии.

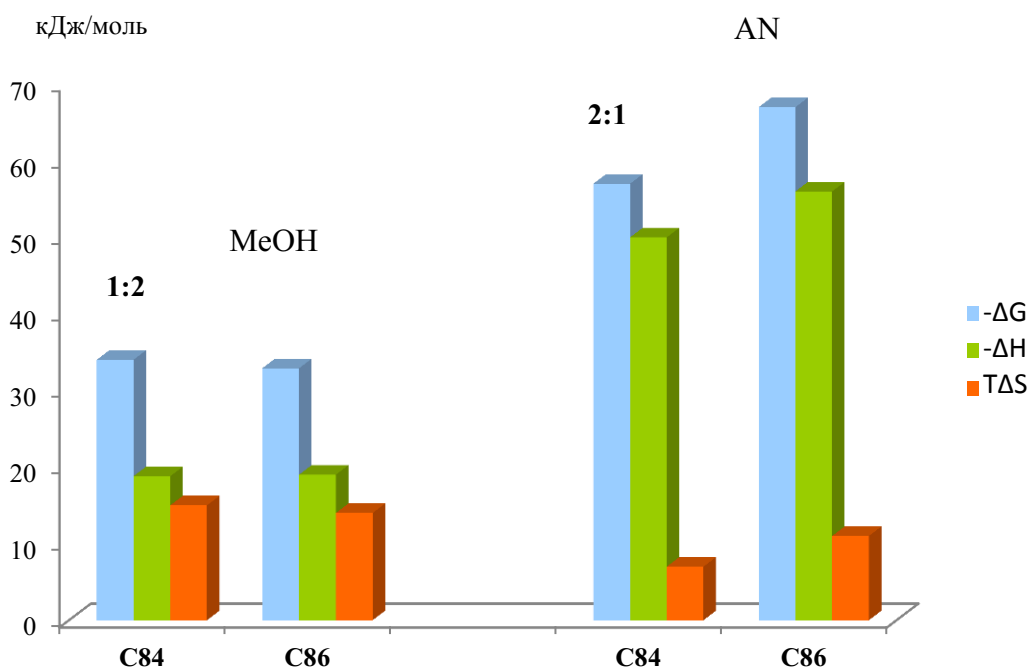


Рисунок 2.2.3-8 – Энергетическая диаграмма комплексообразования уранила в MeOH и AcN.

Следует отметить, что основной причиной, по которой результаты исследования комплексообразующей способности новых каликсаренов с фосфиноксидными и дифосфонатными группами не получили дальнейшего развития, послужило отсутствие видимой корреляции рассчитанных констант устойчивости комплексов каликсаренов и термодинамических характеристик процесса комплексообразования с данными предварительного скрининга экстракционных свойств. Полученный массив экспериментальных данных обладает научной новизной и даёт представление о термодинамике процесса комплексообразования, позволяет сделать предположения относительно движущих сил образования устойчивых комплексов, однако с практической точки зрения более важным аспектом являлось выявление наиболее важных особенностей в корреляции структуры каликсаренов и их эффективности применительно к экстракционному фракционированию ВАО.

ГЛАВА 3 ВЫДЕЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ СРЕД С ПОМОЩЬЮ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ КАЛИКСАРЕНОВ

Данная глава посвящена изучению экстракционных характеристик функционализированных каликс- и тиакаликсаренов по отношению к трёхвалентным РЗЭ, актинидам, а также технецию при извлечении их из азотнокислых сред. Основные экспериментальные данные, полученные при изучении процессов жидкостной и мицеллярной экстракции, опубликованы в работах [208, 209, 223 - 226].

3.1 Жидкостная экстракция: методы и инструменты исследования

Жидкостная экстракция в настоящее время является основным «водным» технологическим подходом к переработке ОЯТ и РАО. Экстракционные схемы выделения и разделения урана и плутония, их очистка от осколочных элементов лежат в основе современной радиохимической технологии. Наибольшее распространение получили процессы выделения радионуклидов из азотнокислых сред. Несмотря на огромное количество различных соединений, предлагаемых в качестве экстрагентов радионуклидов, их эффективность и избирательность по-прежнему является чрезвычайно актуальной.

Выбранные для исследования каликс- и тиакаликсарены были синтезированы в Институте Органической Химии (Киев, Украина) по описанным методикам [210 -214, 225] и охарактеризованы классическими аналитическими методами. Конусная конформация всех соединений, за исключением более подвижных гексамеров, была подтверждена с помощью ^1H ЯМР-спектроскопии.

Для исследования экстракции РЗЭ, актинидов и технеция применяли различные методики, различающиеся способом контроля концентрации извлечённого радионуклида (по его активности). Изотопы ^{241}Am , ^{152}Eu , ^{233}U , ^{239}Pu и $^{99\text{m}}\text{Tc}$ были получены от АО «Изотоп» (Санкт-Петербург).

Дихлорэтан и хлористый метилен, применяемые в качестве органических разбавителей при экстракции радионуклидов, были получены от ОАО «Вектон» (Санкт-Петербург) и использовались без дополнительной очистки, *м*-нитробензотрифторид – производства фирмы “Rhodia” (Франция).

Растворы экстрагентов в органических разбавителях готовились по точным навескам вещества.

Экстракцию α - и γ -активных радионуклидов проводили в пластиковых пробирках по следующей схеме: растворы экстрагента в соответствующем органическом разбавителе (*m*-НБТФ, дихлорметан или дихлорэтан) контактировали с растворами азотной кислоты различной концентрации (0,1 - 6,0 моль/л), содержащими соответствующий радионуклид, в соотношении 1:1. Время контакта фаз составляло 3 минуты при постоянном механическом перемешивании и температуре $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$. Затем органическую и водную фазы разделяли, и в образцах водной и органической фаз анализировалось содержание соответствующего радионуклида.

Коэффициенты распределения ^{233}U и ^{239}Pu рассчитывались на основании результатов **α -радиометрии**. После разделения органической и водной фаз на стадии экстракции образцы ($V = 0,2$ мл) помещали на специальные стальные мишени для выпаривания избытка влаги под ИК-лампой с последующим отжигом и измерения в вакууме на α -радиометрической “*home-made*” установке. Активность мишеней определялась по общему счёту импульсов в единицу времени. Погрешность измерения, с учётом материального баланса по активности, не превышала 15%.

$$D = \frac{A_{org}}{A_{aq}},$$

Коэффициенты распределения рассчитывались по формуле где A_{org} и A_{aq} - удельная активность радионуклида в органической и водной фазах соответственно.

Коэффициенты распределения ^{241}Am , ^{152}Eu и ^{99m}Tc были получены на основании данных **γ -спектрометрии**. После разделения водной и органической фаз активность радионуклидов в аликвотах ($V = 0,4$ мл) измерялась на сцинтилляционном γ -спектрометре DeskTop с детектором NaI (51×51 мм). Время измерения образца было выбрано таким, чтобы погрешность измерения не превышала 15%. Коэффициенты

$$D = \frac{A_{org}}{A_{aq}},$$

распределения были получены по формуле , аналогично α -радиометрической методике.

Для получения экспериментальных данных по экстракции нитратов стабильного европия и тория применялся метод со **спектрофотометрическим определением комплексов тория и европия с Арсеназо III** [102]. Водная фаза, содержащая катионы

европия и тория в 1 моль/л HNO_3 , контактировала с органической фазой, представляющей собой раствор лиганда (10^{-4} - 10^{-2} моль/л) в дихлорметане, в соотношении 1:1. Время перемешивания фаз в термостате при $20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ составляло 10 - 14 часов. После разделения фаз аликвоту водной фазы ($V = 0,65$ мл) помещали в мерную колбу ($V = 50$ мл) с 5 мл водного раствора $6,4 \times 10^{-4}$ моль/л Арсеназо III и доводили до метки буферным раствором (формиат натрия / муравьиная кислота, $pK_a = 3,75$ при 20°C) с $pH = 2,8$. Раствор перемешивали на терморегулируемой водяной бане при 20°C в течение 15 минут и измеряли поглощение в кварцевой кювете с $l = 4$ см при $\lambda = 655$ нм (для европия) или $\lambda = 665$ нм (для тория).

Процент экстракции (%E) рассчитывали по следующей формуле:

$$\%E = 100 \times \frac{A' - A}{A' - A_0}$$

где A_0 - поглощение Арсеназо III в буферном растворе, A' - поглощение водной фазы без контакта с органической фазой, A - поглощение водной фазы после экстракции.

Расчёт кажущихся сольватных чисел проводился путём математического анализа уравнений логарифмических зависимостей коэффициентов распределения D радионуклидов от концентрации экстрагента в органической фазе (C_L).

Предполагая, что общее равновесие экстракции задается уравнением $M^{m+} + m\text{NO}_3^- + n\bar{L} \leftrightarrow \overline{ML_n(\text{NO}_3)_m}$, а общая константа экстракции выражается уравнением

$$K_{ex} = \frac{[\overline{ML_n(\text{NO}_3)_m}]}{[M^{m+}][\text{NO}_3^-]^m[\bar{L}]^n}, \text{ можно ввести коэффициент распределения, выраженный}$$

$$D = \frac{[\overline{ML_n(\text{NO}_3)_m}]}{[M^{m+}]}$$

уравнением

$$\text{Получаем уравнение } \log D = \log K_{ex} + m \log [\text{NO}_3^-] + n \log [\bar{L}].$$

С этими допущениями и с учетом того, что $[\text{NO}_3^-]$ постоянна и близка к C_L , график $\log D = f(\log C_L)$ представляет собой прямую, угол наклона которой численно равен количеству молекул лиганда, приходящихся на катион в экстрагированном сольвате.

3.1.1 Экстракция РЗЭ, актинидов и технеция из азотнокислых сред с помощью каликсарен-фосфиноксидов

Экстракция радионуклидов каликс[*n*]аренами с фосфиноксидными группами в верхнем ободе

В данной части работы представлены результаты систематических исследований экстракционных свойств каликсаренов, замещённых по верхнему ободу фосфиноксидными группами.

Был изучен ряд из 14 производных разной степени конденсации, с разными видами заместителей R_1 у фенольных атомов кислорода и R_2 - у функциональных групп (Рис. 3.1.1-1).

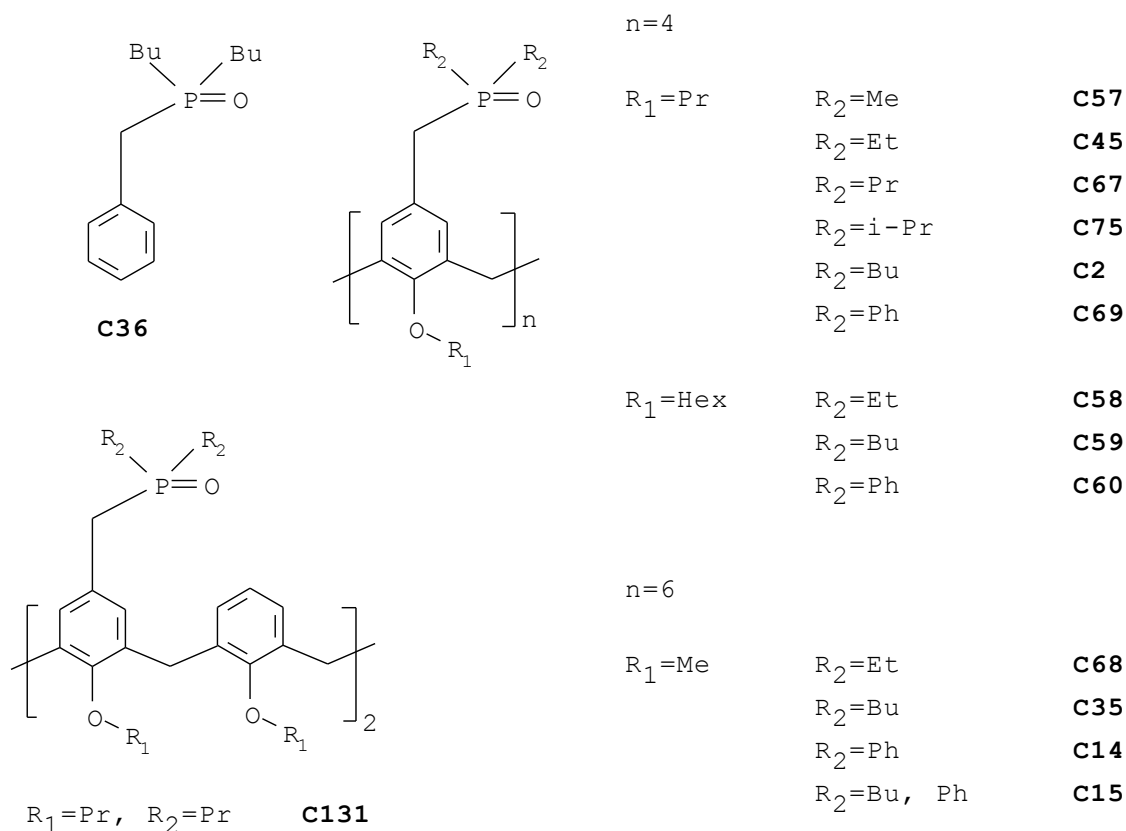


Рисунок 3.1.1-1 – Структурные формулы изученных каликс[*n*]аренов с фосфиноксидными группами в верхнем ободе, а также соответствующего мономера **C36**.

Основные результаты экстракции

Эксперименты по экстракции ^{152}Eu , ^{241}Am , ^{233}U , ^{239}Pu и $^{99\text{m}}\text{Tc}$ были выполнены в качестве скрининговых тестов серии функционализированных каликсаренов с целью получения информации об их принципиальной способности извлекать интересные радионуклиды. Это позволило изучить влияние различных структурных параметров каликсаренов (природа *para*-заместителей R_2 , функциональных групп и заместителей R_1 у фенольных атомов кислорода, степень конденсации n) на их экстракционные свойства в широком диапазоне кислотностей водной фазы (0,1 - 6 моль/л) при экстракции в *m*-НБТФ. Основные результаты эксперимента представлены в Табл. 1 – 4 Приложения.

Было установлено, что кислотность водной фазы оказывает заметное влияние на экстракцию всех исследуемых радионуклидов, причём форма этой зависимости различна для разных групп радионуклидов (Рис. 3.1.1-2 – 3.1.1-6)

При экстракции ^{152}Eu и ^{241}Am выраженный максимум значений D наблюдается при концентрациях азотной кислоты от 0,1 до 1 моль/л. Этот максимум смещается в сторону более высоких концентраций азотной кислоты, если алкильный радикал при атоме фосфора в функциональной группе (R_2) мал. Это особенно заметно на соединении **C45** (Рис. 3.1.1-2): в этом случае D увеличивается с 0,2 (для 0,1 моль/л HNO_3) до 2,4 (1 моль/л HNO_3), а затем уменьшается до 0,01 (при 6 моль/л HNO_3).

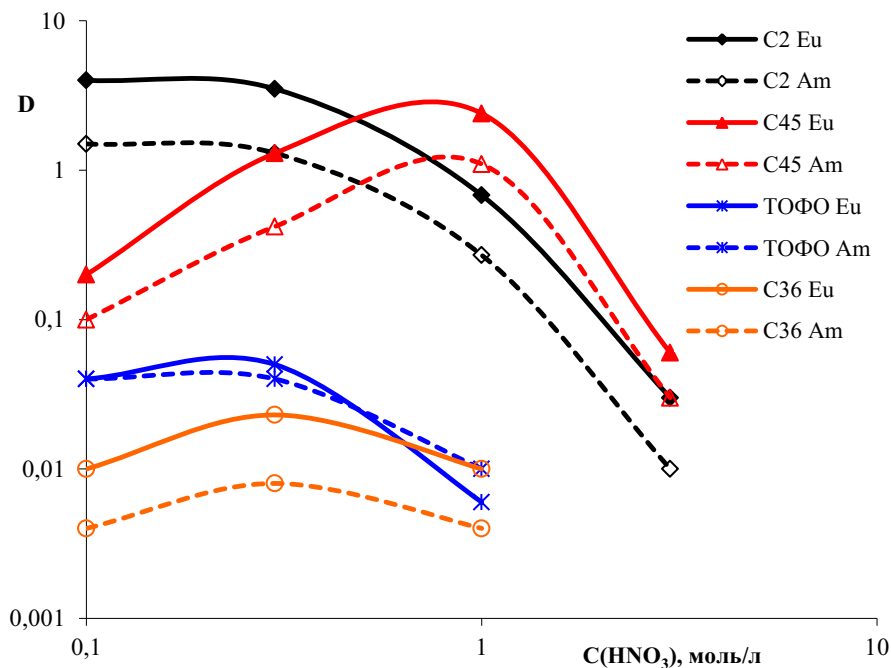


Рисунок 2.1.1-2 - Экстракция ^{241}Am (в присутствии стаб. Eu) и ^{152}Eu соединениями **C2** и **C45** (0,01 моль/л), **C36** (0,04 моль/л) и **ТОФО** (0,04 моль/л)

Для лиганда **C2** ($R_2 = \text{Bu}$), как и для **C67** ($R_2 = i\text{-Pr}$), тенденция заключается в обычном уменьшении значений после $C(\text{HNO}_3) = 0,3$ моль/л. Такая форма зависимости, аналогичная установленной для монодентатного лиганда **ТОФО**, может быть объяснена конкуренцией с протоном. Отличие в поведении каликс[4]арена **C45** ($R_1 = \text{Pr}$, $R_2 = \text{Et}$) можно объяснить его высокой растворимостью в слабокислых водных растворах (Раздел 3.2).

При этом европий экстрагируется несколько эффективнее, чем америций.

Близость функциональных групп в молекуле каликсарена может приводить к синергетному эффекту, что уже было отмечено для других производных, например, для каликсаренов с карбамоил-метилфосфиноксидными группами [102, 227]. Такой «кооперативный эффект» можно оценить по соотношению соответствующих коэффициентов распределения каликсаренов и их мономерных аналогов (**C36**, **ТОФО**) при одинаковой концентрации функциональных групп в растворе экстрагента. Так, при экстракции европия с помощью лиганда **C2** значения «кооперативного эффекта» составляют от 100 до 400 по сравнению с родственными **C36** или **ТОФО** (Рис. 3.1.1-2).

Наличие «кооперативного эффекта» даже в ряду близких по структуре каликсаренов подтверждает обнаруженная зависимость эффективности экстракции от количества функциональных групп для соединений **C67** и **C131** (Рис. 3.1.1-3).

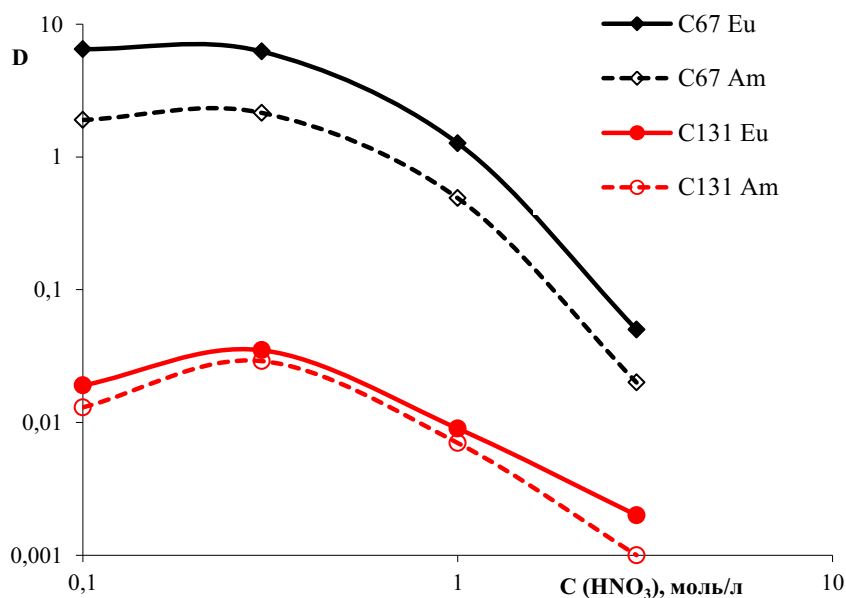


Рисунок 3.1.1-3– Экстракция ^{241}Am (в присутствии стаб. Eu) и ^{152}Eu соединениями **C67** (0,01 моль/л) и **C131** (0,02 моль/л)

Коэффициенты распределения, полученные с **C67**, на один – два порядка выше, чем с **C131**, в зависимости от концентрации кислоты, несмотря на то, что концентрация функциональных групп в обеих системах одинакова.

Аналогичные тенденции зависимости эффективности экстракции от кислотности водной фазы наблюдаются и при извлечении ^{233}U (Рис. 3.1.1-4).

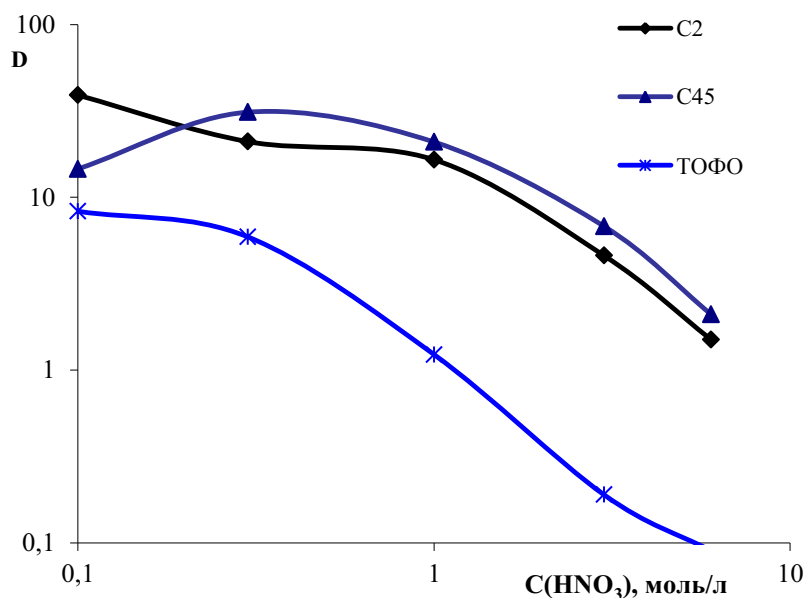


Рисунок 3.1.1-4 – Экстракция ^{233}U (10^{-5} моль/л) соединениями **C2** и **C45** (0,001 моль/л) и **ТОФО** (0,004 моль/л)

Напротив, неожиданное монотонное увеличение значений D наблюдается для плутония (Рис. 3.1.1-5) в исследованном диапазоне кислотности. Это нетипичная зависимость: при тех же условиях график зависимости коэффициентов распределения от кислотности водной фазы имеет максимум в интервале 0,3 - 1 моль/л HNO_3 .

При экстракции изучаемыми каликсаренами урана и плутония значения «кооперативного эффекта» намного ниже, всего 4,7 и 18,5 соответственно, по сравнению с **ТОФО** (Рис. 3.1.1-4 и 3.1.1-5).

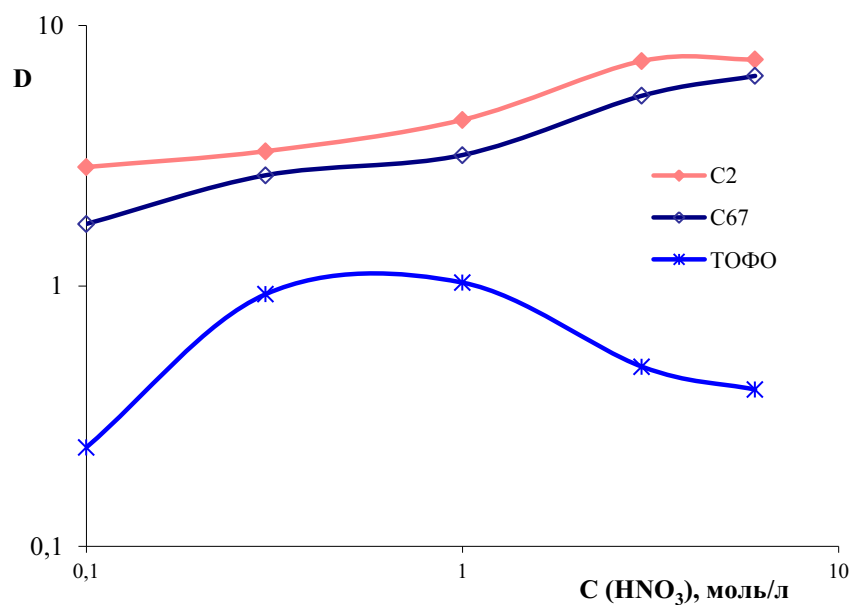


Рисунок 3.1.1-5 - Экстракция ^{239}Pu (следовые кол-ва) соединениями **C2** и **C45** (0,001 моль/л) и **ТОФО** (0,004 моль/л)

Практически не наблюдается «кооперативного эффекта» при экстракции пертехнетата: все изученные каликсарены экстрагируют $^{99\text{m}}\text{Tc}$ с такой же эффективностью, как **C36** и **ТОФО** (Рис. 3.1.1-6). Для пертехнетата значения коэффициентов его распределения уменьшаются с увеличением концентрации азотной кислоты, что полностью идентично поведению мономера **C36** и **ТОФО**.

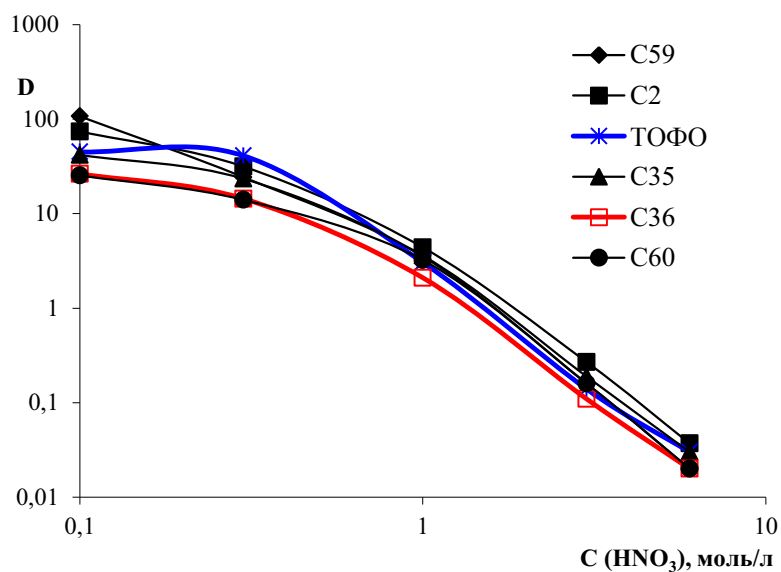


Рисунок 3.1.1-6 – Экстракция $^{99\text{m}}\text{Tc}$ (следовые кол-ва) соединениями **C59**, **C2**, **C35** и **C60** (0,01 моль/л), **C36** (0,04 моль/л) и **ТОФО** (0,04 моль/л)

Степень конденсации n , определяющая размер полости каликсарена, его пространственную подвижность, количество и сближенность функциональных групп, также оказывает влияние на экстракционные свойства замещенных по верхнему ободу каликс[n]аренов. Этот эффект хорошо виден на паре соединений **C2** ($R_1 = \text{Pr}$, $R_2 = \text{Bu}$, $n = 4$) и **C35** ($R_1 = \text{Me}$, $R_2 = \text{Bu}$, $n = 6$), хотя необходимо учесть, что в данной паре отличаются и заместители R_1 у фенольного атома кислорода (Рис. 3.1.1-7 – 3.1.1-9).

При экстракции ^{241}Am и ^{152}Eu (Рис. 3.1.1-7) падение экстракционной способности при переходе от $n = 4$ к $n = 6$ может быть выражено сравнением значений коэффициентов распределения: для тетрамера **C2** они выше в 10 раз, чем для гексамера **C35**. Гексамер в данном случае менее эффективен, несмотря на наличие дополнительных функциональных групп. Это можно объяснить более крупным размером полости **C35**, в результате чего такое соединение становится менее удобным для экстракции трёхвалентных катионов РЗЭ и актинидов.

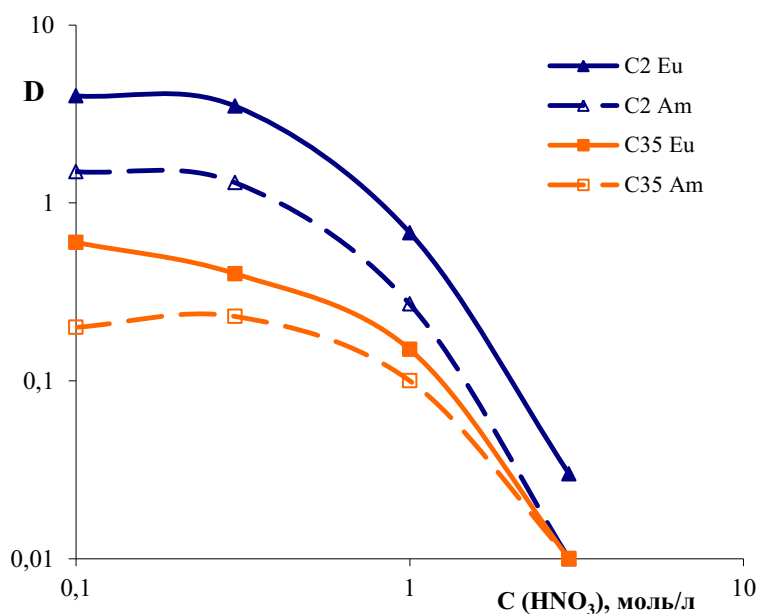


Рисунок 2.1.1-7 – Экстракция ^{241}Am (в присутствии стаб. Eu) и ^{152}Eu соединениями **C2** и **C35** (0,01 моль/л)

Различие в размере алкильных заместителей R_1 (Pr в **C2** и Me в **C35**) также может иметь значение, поскольку небольшой метильный заместитель не может препятствовать каликсареновой платформе гексамера быть более стереохимически гибкой, что, в свою очередь, также может снизить его способность к экстракции.

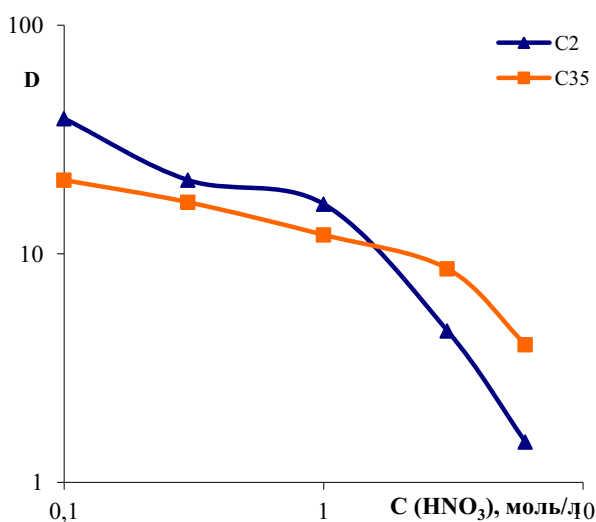


Рисунок 3.1.1-8 – Экстракция ^{233}U (10^{-5} моль/л) соединениями **C2** и **C35** (0,001 моль/л)

В случае экстракции ^{233}U (Рис. 3.1.1-8) различие в значениях коэффициентов распределения не принципиально: при низких концентрациях азотной кислоты (1 моль/л) они практически одинаковы для обоих лигандов, но **C2** становится менее эффективным, чем **C35** при концентрациях $\text{HNO}_3 > 3$ моль/л.

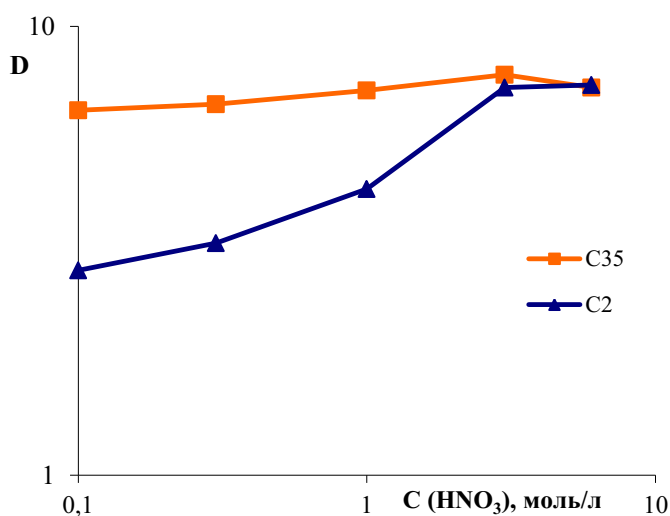


Рисунок 3.1.1-9 – Экстракция ^{239}Pu (след. кол-ва) соединениями **C2** и **C35** (0,001 моль/л)

Сравнение экстракции ^{239}Pu (Рис. 3.1.1-9) гексамером **C35** и тетрамером **C2** показывает, что гексамер эффективнее вплоть до области концентрации HNO_3 1 моль/л. При дальнейшем увеличении кислотности водной фазы эта разница исчезает, и уже начиная с 3 моль/л HNO_3 значения коэффициентов распределения ^{239}Pu для гексамера и тетрамера одинаковы.

Уже упоминавшийся эффект длины алкильных радикалов R_2 в фосфиноксидных производных каликсаренов (Рис. 3.1.1-10) отмечен для ряда изучаемых соединений и заключается в том, что в общем случае при экстракции америция и европия с увеличением алкильного радикала R_2 происходит падение значений коэффициентов распределения.

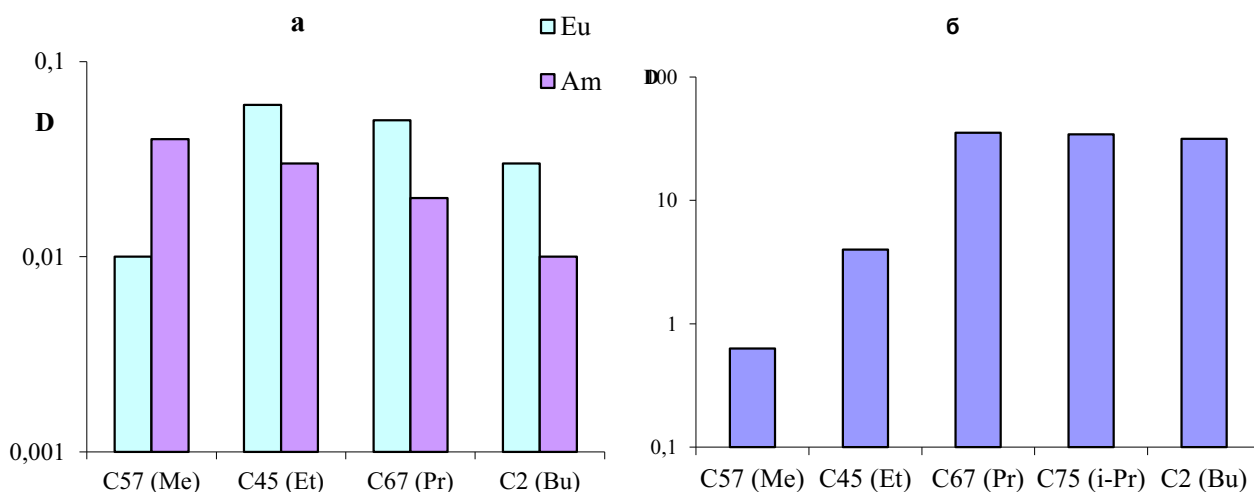
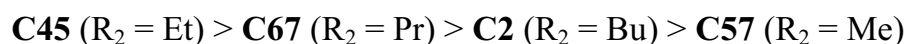


Рисунок 3.1.1-10 – Влияние длины алкильного радикала R_2 на экстракционные свойства каликс[4]аренов с фосфиноксидными группами в верхнем ободе

а) при экстракции ^{152}Eu и ^{241}Am ($C(\text{HNO}_3) = 3$ моль/л)

б) при экстракции ^{99m}Tc ($C(\text{HNO}_3) = 0,3$ моль/л)

При концентрации HNO_3 1 моль/л значения коэффициентов распределения европия и америция с пропоксикаликс[4]аренами ($R_1 = \text{Pr}$) уменьшаются в ряду:



а при концентрации 3 моль/л в следующем порядке:

$\text{C45} (R_2 = \text{Et}) > \text{C67} (R_2 = \text{Pr}) > \text{C2} (R_2 = \text{Bu}) > \text{C57} (R_2 = \text{Me})$, для европия,

$\text{C57} (R_2 = \text{Me}) > \text{C45} (R_2 = \text{Et}) > \text{C67} (R_2 = \text{Pr}) > \text{C2} (R_2 = \text{Bu})$, для америция,

то есть падение значений D при экстракции америция и европия происходит при увеличении алкильного радикала R_2 (Рис. 3.1.1-10а).

Такая же тенденция наблюдается при сравнении родственных гексилоксипроизводных **C58** ($R_2 = \text{Et}$) и **C59** ($R_2 = \text{Bu}$), причем первый экстрагент более эффективен при этих кислотностях водной фазы.

Противоположная зависимость наблюдается при сравнении двух гексамеров **C35** ($R_2 = \text{Bu}$) и **C68** ($R_2 = \text{Et}$), причем коэффициенты распределения обоих радионуклидов ниже, чем у **C68** с этильными радикалами при атоме фосфора.

При экстракции технеция также наблюдается падение значений D с увеличением длины алкильного радикала R_2 (Рис. 3.1.1-10б).

Отдельное внимание было уделено изучению того, отражается ли каким-то образом структурное различие каликсаренов, содержащих разные заместители у

фенольных атомов кислорода (R_1). Сравнение результатов, полученных с двумя парами каликсаренов, **C2** ($R_1 = \text{Pr}$) / **C59** ($R_1 = \text{Hex}$) и **C45** ($R_1 = \text{Pr}$) / **C58** ($R_1 = \text{Hex}$), показало практически полное отсутствие различий в значениях D , будь то Pr или Hex .

Ситуация несколько отличается в случае аналогичных каликсаренов с $R_2 = \text{Ph}$: несмотря на низкие значения D для каликсаренов **C69** ($R_1 = \text{Pr}$) и **C60** ($R_1 = \text{Hex}$), коэффициенты распределения ^{233}U были выше для **C60** при низкой кислотности и для **C59** при высокой кислотности. Более того, изменение D зависимости от концентрации HNO_3 в водной фазе совершенно иное: значения D увеличиваются с увеличением кислотности для **C69** и остаются постоянными для **C60**. При низкой кислотности у этих каликсаренов они ниже, чем у **ТОФО**.

Экстракция плутония каликсаренами **C2** и **C59** также не зависит от размера R_1 : разница в долях единицы в пределах значений $D < 10$ не имеет практического значения.

Для ряда изученных каликсаренов помимо кислотной зависимости были рассчитаны кажущиеся сольватные числа, и на их основе дан предполагаемый состав сольватов. Основные результаты представлены в Табл. 5 - 8 Приложения и ниже в Табл. 3.1.1-1 – 3.1.1-3.

Таблица 3.1.1-1 – Анализ логарифмических зависимостей при экстракции ^{152}Eu и ^{241}Am каликс[n]аренами с фосфиноксидными группами в верхнем ободе

L	M	$k (R^2)$	Состав сольвата
C45	Am	1,7 (0,99)	Преимущественно ML_2
	Eu	1,7 (0,99)	Преимущественно ML_2
C59	Am	0,87 (0,99)	ML
	Eu	0,97 (0,99)	ML
C67	Am	1,8(0,99)	Преимущественно ML_2
	Eu	1,7 (0,99)	Преимущественно ML_2
C2	Am	1,8 (0,99)	Преимущественно ML_2
	Eu	1,7 (0,99)	Преимущественно ML_2
C35	Am	1,8 (0,99)	Преимущественно ML_2
	Eu	1,5 (0,98)	ML + ML_2

Данные, представленные в Табл. 3.1.1-1, показывают, что с ^{152}Eu и ^{241}Am угловые коэффициенты равны в большинстве случаев 1,7 или 1,8, что близко к 2 и даёт основание предполагать наличие сольватов вида ML_2 . Неожиданностью стали значения сольватных чисел, близкие к 1, для каликсарена **C59**, который отличается от своего аналога **C2** только заместителем R_1 (Hex вместо Pr). Такие значения указывают на образование моносольватов. Для гексамера **C35** кажущееся сольватное число с европием составило 1,5, что может быть связано с одновременным присутствием двух комплексов ML и ML_2 .

Таблица 3.1.1-2 – Анализ логарифмических зависимостей при экстракции ^{233}U каликс[*n*]аренами с фосфиноксидными группами в верхнем ободе

L	$k (R^2)$	Состав сольвата
C45	1,5 (0,99)	$\text{ML} + \text{ML}_2$
C59	1,2 (0,99)	Преимущественно ML
C67	1,0 (0,99)	ML
C2	1,3 (0,99)	Преимущественно ML
C58	1,4 (0,98)	$\text{ML} + \text{ML}_2$
C69	1,2 (0,99)	Преимущественно ML
C35	0,9 (0,99)	ML

Логарифмические зависимости, соответствующие экстракции ^{233}U (Табл. 3.1.1-2), показывают, что этот радионуклид экстрагируется каликсаренами преимущественно в виде моносольвата, причем наклоны прямых находятся в интервале 1,0 - 1,5. Значения свыше 1 можно объяснить возможным присутствием в растворе помимо моносольвата ещё и небольшого количества дисольвата ML_2 .

Таблица 3.1.1-3 – Анализ логарифмических зависимостей при экстракции $^{99\text{m}}\text{Tc}$ каликс[*n*]аренами с фосфиноксидными группами в верхнем ободе.

L	$k (R^2)$	Состав сольвата
C2	0,5 (0,99)	M_2L
C59	0,5 (0,97)	M_2L
C35	0,6 (0,99)	M_2L
C131	1,1 (0,99)	ML

Очень интересные результаты были получены при экстракции пертехнетата (Таб. 3.1.1-3). Логарифмические зависимости были построены для четырех различных каликс[*n*]аренов, замещённых по верхнему ободу, и угловые коэффициенты составляли 0,5 - для каликс[4]аренов **C2** и **C59**, имеющих 4 функциональные группы, и 1,1 для **C131**, у которого только 2 функциональные группы в верхнем ободу. Эти результаты согласуются с тем, что ион пертехнетата извлекается в виде противоиона с протоном. Протон взаимодействует с группами P=O каликсарена, образуя $-P=O \cdots H^+ \cdots O=P-$, и в комплексообразовании каждого $^{99m}TcO_4^-$ участвуют 2 группы P=O каликсарена. Для каликс[6]арена **C35** наклон прямой равен 0,6, что может быть объяснено гибкостью этого соединения, и тем фактом, что в процессе координации могут участвовать не все 6 функциональных групп.

Для ряда каликс[4]аренов, различающихся только величиной алкильных радикалов R_2 , дополнительно провели экстракцию нитратов европия и тория из 1 моль/л азотной кислоты в дихлорметан. Соответствующие значения степени извлечения элементов %E приведены в Табл. 9 Приложения и ниже, на Рис. 3.1.1-11.

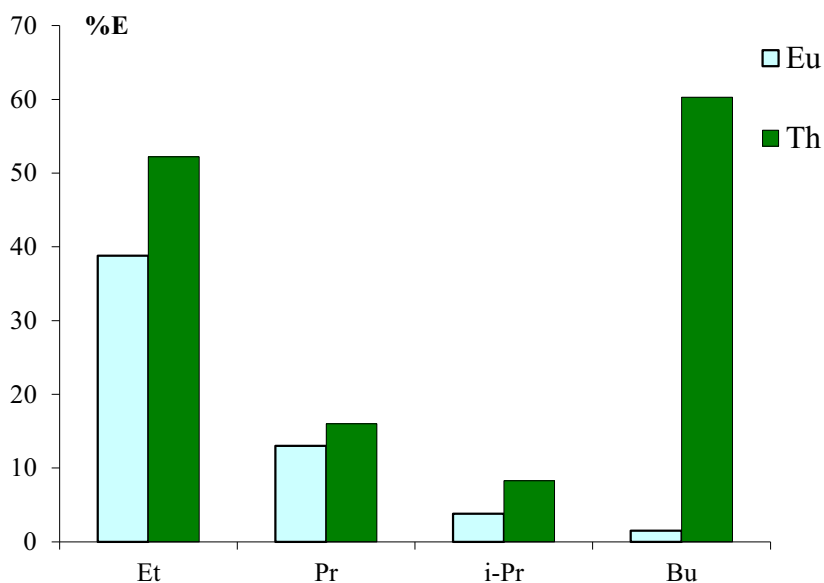
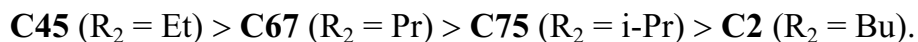


Рисунок 3.1.1-11 – Влияние длины алкильного радикала R_2 на экстракционные свойства соединений **C45** ($R_2 = Et$), **C67** ($R_2 = Pr$), **C75** ($R_2 = i-Pr$), **C2** ($R_2 = Bu$).

$C (HNO_3) = 1$ моль/л. Разбавитель - CH_2Cl_2

Несмотря на то, что концентрация европия в 10 раз превышает концентрацию тория, все эти производные извлекают европий менее эффективно, чем торий, причем

процент извлечения европия уменьшается с увеличением размера алкильных заместителей:



Эта тенденция согласуется с экстракцией в *m*-НБТФ, где **C45** является лучшим экстрагентом из 1 моль/л азотной кислоты.

В случае экстракции тория значения %Е уменьшаются в ряду каликсаренов в другой последовательности:



И торий, и европий лучше извлекаются каликсареном **C67**, содержащим *n*-пропильные радикалы, чем его аналогом **C75** с изо-пропильными группами, что может быть связано с более разветвлённой структурой изо-пропильных радикалов и возникающими из-за этого стерическими затруднениями при извлечении катионов металлов.

Сравнение полученных результатов с данными по другим фосфорилированным каликсаренам показывает, что эти лиганды менее эффективны, чем большинство родственных каликс[4]аренов с карбамоилфосфиноксидными группами в верхнем ободе [102, 227 - 230].

Заключение к разделу

Каликс[*n*]арены с фосфиноксидными группами в верхнем ободе проявляют различную экстракционную способность по отношению к изучаемым радионуклидам в зависимости от своих структурных особенностей и особенностей извлекаемых радионуклидов. Вклад различных структурных особенностей лигандов различен: размер радикала R_1 при фенольном атоме кислорода практически не влияет на экстракционные свойства лигандов, в то время как размер R_2 оказывает большое влияние на эффективность экстракции всех исследованных радионуклидов, кроме технеция.

Степень конденсации (и количество функциональных групп) лиганда также важны: тетрамеры извлекают радионуклиды лучше, чем гексамеры, поскольку большая структурная подвижность последних позволяет им существовать не только в конусной, но и в частично-конусных конформациях.

Форма зависимости коэффициентов распределения радионуклидов от кислотности водной фазы различается для трехвалентных актинидов и РЗЭ, Pu (IV), U (VI) и пертехнетата.

Кооперативный эффект, обусловленный наличием каликсареновой платформы, наиболее выражен при экстракции трёхвалентных актинидов и РЗЭ, слабее – для IV- и VI-валентных актинидов, совсем не проявляется при экстракции пертехнетата.

Состав экстрагируемых сольватов зависит от структуры лиганда. ^{152}Eu и ^{241}Am экстрагируются преимущественно в виде дисольватов или смеси моно- и дисольватов, ^{233}U – в виде моносольватов, пертехнетат – как противоион после связывания двух протонов каликсаренами.

Переход от полярного *m*-НБТФ к менее полярному дихлорметану не меняет тенденции уменьшения степени извлечения европия с увеличением длины алкильного радикала R_2 .

Экстракция радионуклидов каликс[*n*]аренами с фосфиноксидными группами в нижнем ободе

Были изучены 4 производных каликс[*n*]арена разной степени конденсации ($n = 4, 5$ и 6), замещенные дибутилфосфиноксидными группами по нижнему ободу (Рис. 3.1.1-12). Два из них не содержат *tert*-бутильных групп в *para*-положении ($R = \text{H}$).

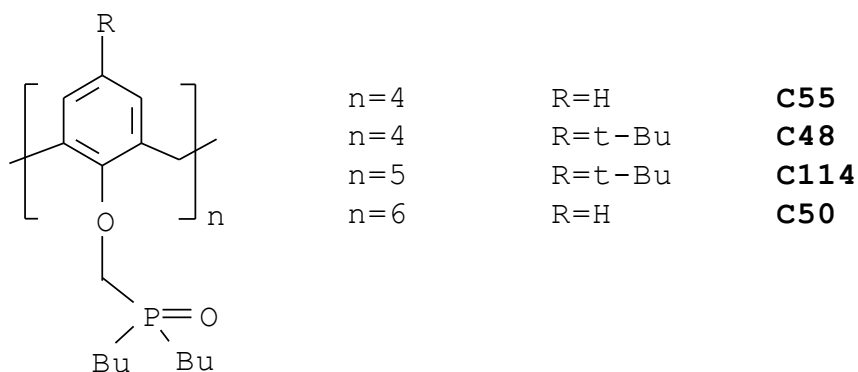


Рисунок 3.1.1-12 – Структурные формулы каликс[*n*]аренов, замещённых по нижнему ободу

Основные результаты экстракции

Основные результаты жидкостной экстракции ^{152}Eu , ^{241}Am , ^{233}U , ^{239}Pu и $^{99\text{m}}\text{Tc}$ из растворов азотной кислоты различной концентрации (0,1 – 6,0 моль/л) в *m*-НБТФ,

выраженные в коэффициентах распределения радионуклидов между водной и органической фазами D , представлены в Табл. 1 – 4 Приложения.

Было установлено, что форма кривых $D = f(C(\text{HNO}_3))$, как и в случае каликсаренов, замещённых по верхнему ободу, различается в зависимости от свойств извлекаемого радионуклида и, в меньшей степени - от структуры лиганда (Рис. 3.1.1-13 – 3.1.1-15).

Коэффициенты распределения трёхвалентных актинидов и РЗЭ (^{241}Am и ^{152}Eu) достигают максимума при концентрации HNO_3 , близкой к 0,3 моль/л со всеми лигандами, кроме **C48** (Рис. 3.1.1-13).

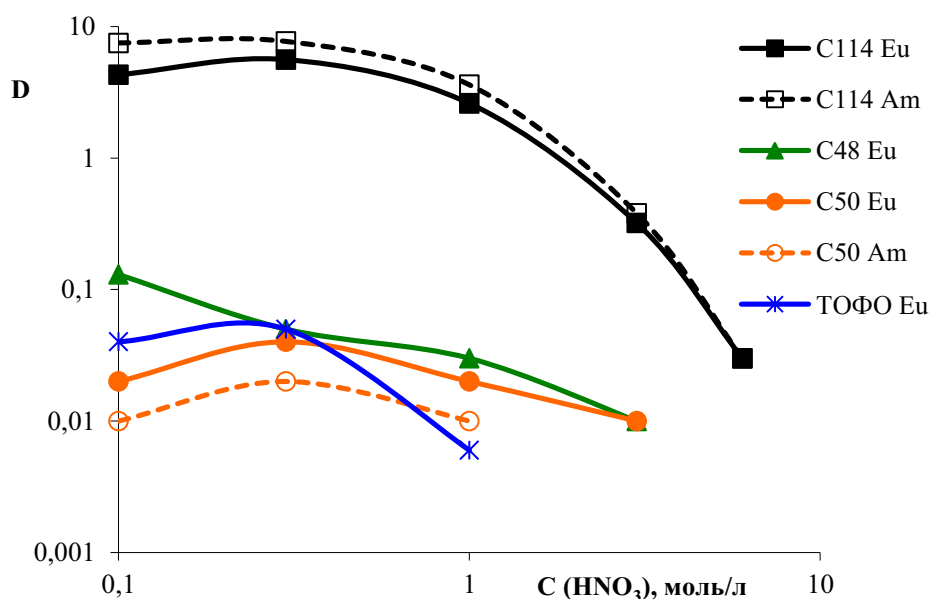


Рисунок 3.1.1-13 – Экстракция ^{241}Am (в присутствии стаб. Eu) и ^{152}Eu соединениями **C48**, **C114**, **C50** (0,01 моль/л) и **ТОФО** (0,04 моль/л)

В отличие от каликсаренов, замещённых по верхнему ободу, для данных соединений труднее оценить возможный кооперативный эффект путем сравнения их экстракционной способности с таковой для мономера **C36**, поскольку этот лиганд не вполне является их мономерным аналогом. Однако примерную оценку может дать сравнение с **ТОФО**.

Отмечено, что только пентамер **C114** извлекает европий и америций намного лучше (в 433 и 360 раз соответственно при кислотности водной фазы 1 моль/л), чем **ТОФО**. Другие производные имеют сходные с **ТОФО** характеристики, и наличие каликсареновой платформы в данном случае не способствует повышению эффективности экстракции.

Коэффициенты распределения ^{233}U уменьшаются при увеличении концентрации азотной кислоты для всех лигандов, за исключением **C114** (Рис. 3.1.2-14), который показывает максимум экстракции при концентрации $\text{HNO}_3 \sim 1$ моль/л. Такое поведение объясняется в рамках конкуренции между экстракцией ионов металла и протона, что обычно наблюдается в случае **ТОФО** и фосфорилированных экстрагентов в целом. При кислотности водной фазы 1 моль/л экстрагируемость уранила увеличивается в следующей последовательности: **C48** < **C55** < **C114** < **C50**.

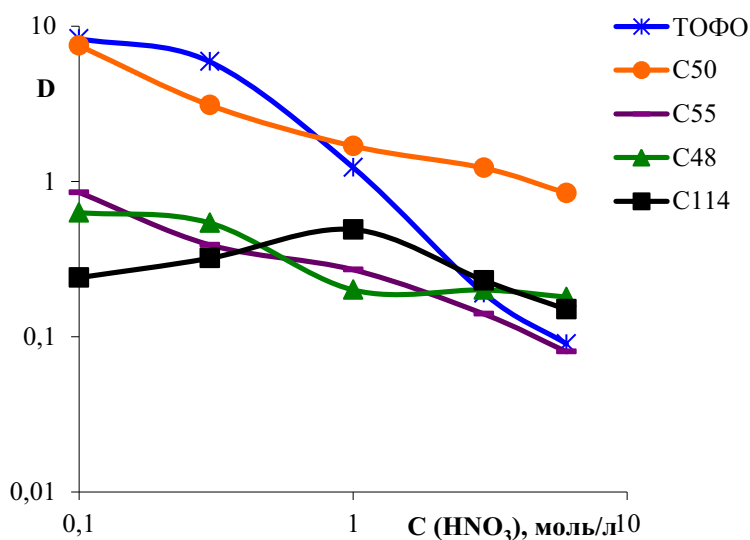


Рисунок 3.1.1-14 - Экстракция ^{233}U (10^{-5} моль/л) соединениями **C55**, **C48**, **C114**, **C50** (0,001 моль/л) и **ТОФО** (0,004 моль/л)

Интересно отметить, что в случае экстракции ^{233}U значения коэффициентов распределения даже меньше, чем у **ТОФО**, то есть в данном случае можно говорить даже о некотором «отрицательном» кооперативном эффекте (0,08 - 0,09 для **C55** и **C48**). Анализ литературных данных показал, что комплексы UO_2^{2+} принимают псевдопланарную пента- или гексакоординированную структуру, которая сильно отличается от координационной структуры других ионов металлов. В этом может быть причина того, что гексамер **C50**, имеющий шесть фосфорильных донорных групп, является лучшим экстрагентом уранила [231, 232].

Коэффициенты распределения плутония более или менее постоянны в исследованном диапазоне кислотности и не превышают значений в несколько единиц, причём наилучшие экстракционные свойства по отношению к ^{239}Pu проявляет пентамер **C114** ($D \sim 7$). Плутоний извлекается исследованными каликсаренами **C48** и **C114**

несколько лучше, чем ТОФО, показывая значительный положительный кооперативный эффект (~ 4 для **C48** и ~ 12 для **C114**).

В случае экстракции ^{99m}Tc , извлекаемого в форме аниона, коэффициенты распределения резко снижаются с увеличением концентрации азотной кислоты (Рис. 3.1.1-15).

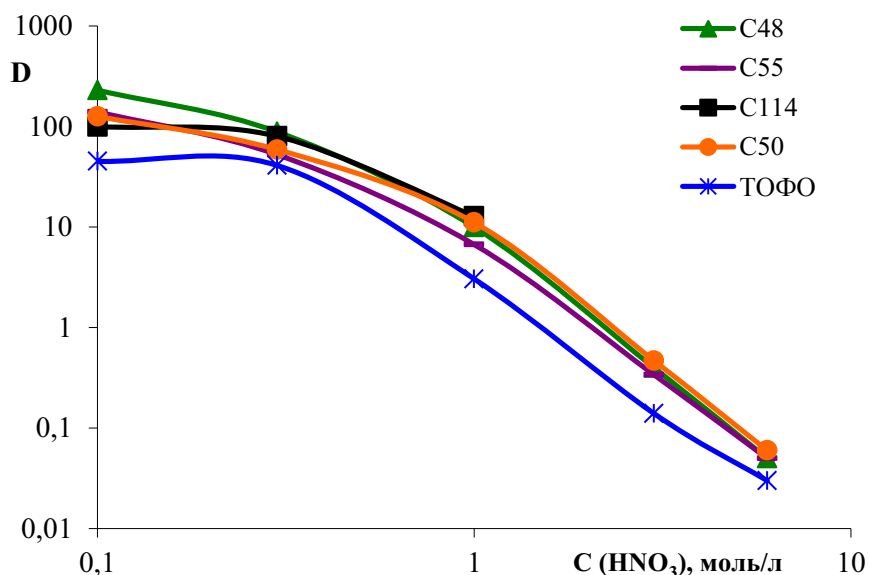


Рисунок 3.1.1-15 - Экстракция ^{99m}Tc (след. кол-ва) соединениями **C55**, **C48**, **C114**, **C50** (0,01 моль/л) и **ТОФО** (0,04 моль/л)

Кооперативный эффект, как и в случае экстракции этого аниона каликсаренам, замещенными фосфиноксидными группами по верхнему ободу, практически не выражен.

Установлено, что экстракционная способность всех изученных каликсаренов, замещенных по нижнему ободу, сильно зависит от степени конденсации n (то есть, по сути - от числа функциональных групп, размера лиганда и его конформации).

Наиболее перспективен с точки зрения экстракции различных радионуклидов каликс[5]арен **C114**. Он эффективнее своих тетра- и гексамерных аналогов **C55**, **C48** и **C50**, хотя корректнее сравнивать пары лигандов, обладающих сходной структурой: **C55/C50** ($R = \text{H}$) и **C48/C114** ($R = t\text{-Bu}$).

Для большей информации о влиянии структурных особенностей лигандов на их экстракционные характеристики на основании кажущихся сольватных чисел был определён состав сольватов, образующихся при экстракции различных радионуклидов в *m*-НБТФ.

Основные результаты представлены в Табл. 5 - 8 Приложения и проиллюстрированы ниже.

Таблица 3.1.1-4 – Анализ логарифмических зависимостей при экстракции ^{152}Eu и ^{241}Am каликс[*n*]аренами с фосфиноксидными группами в нижнем ободе.

L	M	$k (R^2)$	Состав сольвата
C55	Am	1,4 (0,97)	ML + ML ₂
	Eu	1,5 (0,98)	ML + ML ₂
C114	Am	1,1 (0,99)	ML
	Eu	1,1 (0,99)	ML

Как видно из данных, представленных в Табл. 3.1.1-4, пентамер **C114** ($R = t\text{-Bu}$, $n = 5$) извлекает ^{152}Eu и ^{241}Am преимущественно в виде моносольватов, тогда как тетрамер **C55** ($R = \text{H}$, $n = 4$), вероятно, извлекает оба эти радионуклида в виде смеси моно- и дисольватов.

Таблица 3.1.1-5 – Анализ логарифмических зависимостей при экстракции ^{233}U каликс[*n*]аренами с фосфиноксидными группами в нижнем ободе.

L	$k (R^2)$	Состав сольвата
C48	1,1 (0,99)	ML
C50	1,4 (0,99)	ML + ML ₂
C55	1,7 (0,99)	Преимущественно ML ₂
C114	1,3 (0,99)	ML + ML ₂

При экстракции ^{233}U (Табл. 3.1.1-5) значение коэффициента угла наклона прямой равно 1,1 для тетрамера **C48**, что указывает на состав 1:1. Для другого тетрамера, **C55**, значение кажущегося сольватного числа составляет 1,7 (~2), что можно рассматривать как образование сольвата состава 1:2. Это в целом коррелирует с более высокими значениями коэффициентов распределения ^{233}U при экстракции его тетрамером **C55**. Для пентамера **C114** и гексамера **C50** значения кажущихся сольватных чисел выше 1 (1,3 и 1,4 соответственно), что указывает на возможное существование в растворе смеси двух сольватов - ML и ML₂.

В случае экстракции ^{239}Pu состав сольватов был исследован только для каликсарена **C48**. Кажущееся сольватное число составило 0,85 (~ 1), что рассматривается как существование в растворе сольвата состава 1:1.

Таблица 3.1.1-6 – Анализ логарифмических зависимостей при экстракции $^{99\text{m}}\text{Tc}$ каликс[*n*]аренами с фосфиноксидными группами в нижнем ободу.

L	$k (R^2)$	Состав сольвата
C50	0,59 (0,96)	M_2L
C55	0,63 (0,98)	M_2L

При анализе коэффициентов угла наклона прямых в случае экстракции $^{99\text{m}}\text{Tc}$ среднее значение составило 0,6 как для *пара*-деалкилированного тетрамера **C55**, так и для гексамера **C50** (Табл. 3.1.1-6). Это соответствует наличию двух анионов пертехнетата в экстрагируемом сольвате, то есть фиксации двух протонов четырьмя фосфорильными атомами кислорода тетрамера. Тот факт, что такой же наклон прямой был обнаружен для гексамера, предполагает лишь частичное участие фосфорильных групп в образовании сольвата, что сближает данный гексамер с его аналогом **C35**, замещённым по верхнему ободу, для которого кажущееся сольватное число также составило 0,6 и было трактовано, как следствие конформационной гибкости лиганда и лишь частичного участия функциональных групп в процессе координации.

Дополнительные данные были получены при экстракции каликсаренами, замещёнными по нижнему ободу, нитратов европия и тория из 1 моль/л азотной кислоты в дихлорметан. Основные результаты (%E) приведены в таблице 9 Приложения и представлены также на Рис. 3.1.1-16.

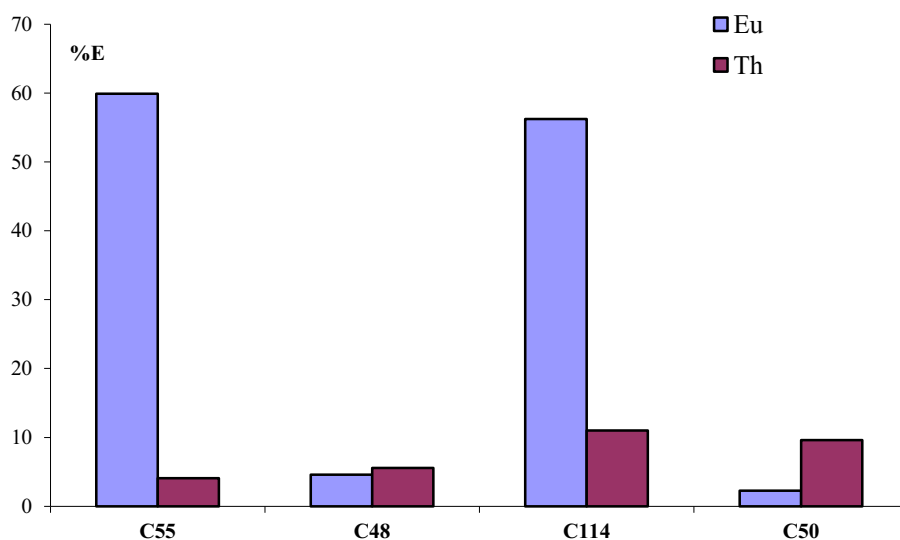


Рисунок 3.1.1-16 – Влияние степени конденсации n и *para*-деалкилирования на экстракционные свойства лигандов **C55** ($R = H$, $n = 4$), **C48** ($R = t\text{-Bu}$, $n = 4$), **C114** ($R = H$, $n = 5$) и **C50** ($R = H$, $n = 6$), $C(\text{HNO}_3) = 1$ моль/л, разбавитель - CH_2Cl_2 .

Как видно из анализа данных, представленных на Рис. 3.1.1-16, экстракционная способность исследованных каликсаренов по отношению к европию и торию варьируется в зависимости от степени конденсации n и *para*-заместителя R .

Значения %E (процент экстракции) европия уменьшаются в следующем порядке:

$$\mathbf{C55 \sim C114 > C48 > C50.}$$

Таким образом, при проведении экстракции европия в дихлорметане производное каликс[6]арена наименее эффективно. *Para*-деалкилирование тетрамера **C48** с образованием **C55** приводит к значительному увеличению экстракционной способности последнего, в результате чего тетрамер **C55** в данных условиях проявляет наиболее высокую экстракционную способность в ряду изученных каликсаренов.

При извлечении тория разница в экстракционных свойствах изученных каликсаренов менее заметна. Соответствующие значения %E убывают в ряду:

$$\mathbf{C114 \sim C50 > C48 > C55,}$$

то есть пента- и гексамерный каликсарены **C114** и **C50** извлекают торий лучше, чем их тетрамерные аналоги.

Как и в случае замещённых по верхнему ободу аналогов, все эти лиганды менее эффективны, чем близкие им структурно *n*-*трет*-бутилкаликс[4]арены, замещённые по нижнему ободу карбамоилметилфосфиноксидными группами, исследованные ранее [106].

Заключение к разделу

Каликс[n]арены, замещённые по нижнему ободу дибутилфосфиноксидными группами, как и их аналоги с диалкилфосфиноксидными группами в верхнем ободу, экстрагируют различные группы радионуклидов с учётом их особенностей и, в меньшей степени, с учётом собственных структурных отличий.

Для данных лигандов выражена зависимость эффективности экстракции от кислотности водной фазы, причём для каждой из групп извлекаемых радионуклидов (трёхвалентные актиниды и РЗЭ, четырёх- и шестивалентные актиниды и технеций) форма зависимости коэффициентов распределения от кислотности водной фазы аналогична таковой для аналогов с функциональными группами в верхнем ободу.

Сильный кооперативный эффект, наблюдаемый для аналогов с заместителями в верхнем ободу, для данных лигандов не является систематическим, а в случае экстракции ^{233}U носит «отрицательный» характер.

Состав сольватов при экстракции катионов актинидов и РЗЭ - преимущественно 1:1 и/или 1:2. При экстракции пертехнетата наблюдаются полусольваты вне зависимости от размера полости каликсарена и количества функциональных групп. Такие соотношения М:Л в сольватах близки к полученным для замещённых по верхнему ободу аналогов.

3.1.2 Экстракция РЗЭ и актинидов каликсарен-дифосфонатами

Были изучены пять производных каликсаренов (**C82** - **C86**) с двумя дифосфонатными группами в дистальных положениях верхнего обода, а также три соответствующие мономера (**C87**, **C88** и **C107**). Они различаются природой алкильных радикалов R в функциональных группах (Рис. 3.1.2-1).

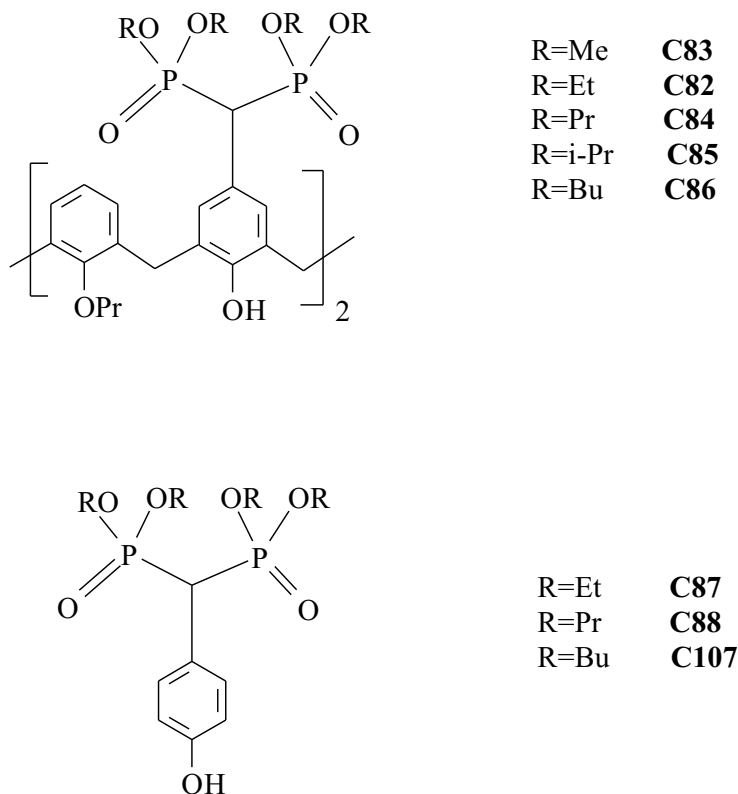


Рисунок 3.1.2-1 – Структурные формулы каликс[4]арен-дифосфонатов и их мономерных аналогов

Основные результаты экстракции

Основные результаты экстракции радионуклидов с помощью каликс[4]арен-дифосфонатов и их мономерных аналогов из растворов азотной кислоты различной концентрации в *m*-НБТФ представлены в Табл. 1 и 4 Приложения.

Было установлено, что форма зависимости коэффициентов распределения ^{152}Eu и ^{241}Am от концентрации азотной кислоты в водной фазе носит менее выраженный характер, чем для каликсаренфосфиноксидов, за исключением **C84** ($R = \text{Pr}$) (Рис. 3.1.2-2).

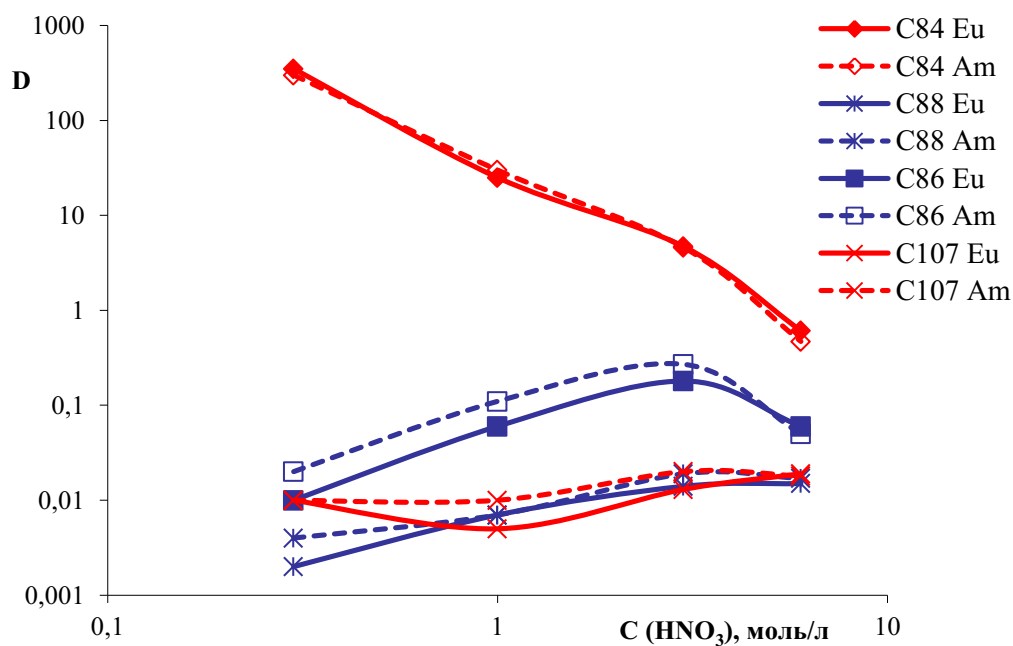


Рисунок 3.1.2-2 - Экстракция ^{241}Am (в присутствии стаб. Eu) и ^{152}Eu растворами 0,01 моль/л каликсаренов **C84** ($R = \text{Pr}$), **C86** ($R = \text{Bu}$) и 0,02 моль/л растворами мономерных соединений **C88** ($R = \text{Pr}$) и **C107** ($R = \text{Bu}$)

Значения коэффициентов распределения ^{152}Eu и ^{241}Am для соединения **C84** ($R = \text{Pr}$) очень высоки по сравнению с другими каликсаренами, но в экстракционной кривой нет выраженного максимума: значения коэффициентов распределения монотонно уменьшаются при увеличении концентрации азотной кислоты. При этом оба радионуклида извлекаются с одинаковой эффективностью. В то же время значения коэффициентов распределения ^{152}Eu и ^{241}Am для соответствующего мономерного фосфоната **C88** ($R = \text{Pr}$) примерно в 100 раз ниже, чем наблюдаемые для **C84**, и имеют тенденцию к увеличению с увеличением кислотности водной фазы. Такое огромное различие в экстракционной способности, по-видимому, связано только со структурой **C84** и его поведением в растворе, поскольку для других каликсаренфосфонатов (например, **C86** и его аналога **C107**) не наблюдалось «кооперативного эффекта» выше 10. **C85** и **C86** извлекают америций чуть более эффективно, чем европий.

Влияние размера алкильных радикалов R на экстракцию ^{152}Eu и ^{241}Am из 0,3 моль/л азотной кислоты в m -НБТФ исследованными каликсарен-дифосфонатами показано на диаграммах на Рис. 3.1.2-3.

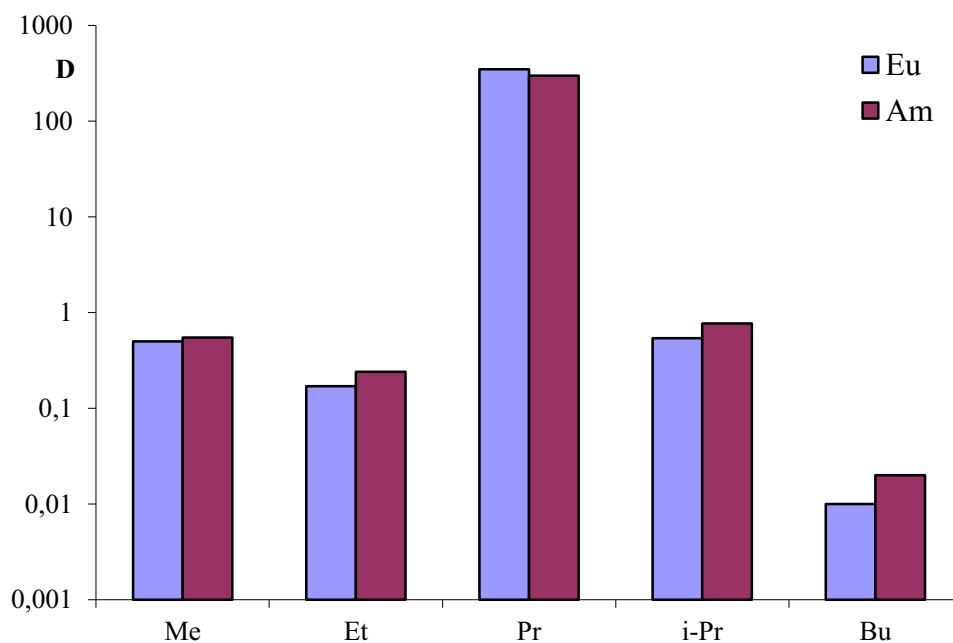


Рисунок 3.1.2-3 – Влияние размера алкильного радикала R на экстракцию америция и европия соединениями **C83** (R = Me), **C82** (R = Et), **C84** (R = Pr), **C85** (R = i-Pr) и **C86** (R = Bu). C (HNO₃) = 0,3 моль/л, разбавитель - *м*-НБТФ

Прямой корреляции между экстракционной способностью этих лигандов по отношению к ¹⁵²Eu и ²⁴¹Am и размером алкильных радикалов R при атоме фосфора в функциональных группах не обнаружено. Наиболее эффективным соединением является **C84** (R = Pr), тогда как **C86** (R = Bu) наименее эффективен. Другие производные обладают примерно равной способностью к извлечению трёхвалентных актинидов и РЗЭ.

С целью нахождения обоснования столь большой разницы в экстракционных свойствах у структурно близких каликсарен-дифосфонатов были определены кажущиеся сольватные числа для соединений **C82** (R = Et) и **C84** (R = Pr) при экстракции в *м*-НБТФ.

Как показано на Рис. 3.2.1-4, для соединения **C82** значительных изменений в составах сольватов европия и америция практически нет: значения составляют 1,7 и 1,6 соответственно, что предполагает одновременное образование преимущественное образования сольвата состава ML₂.

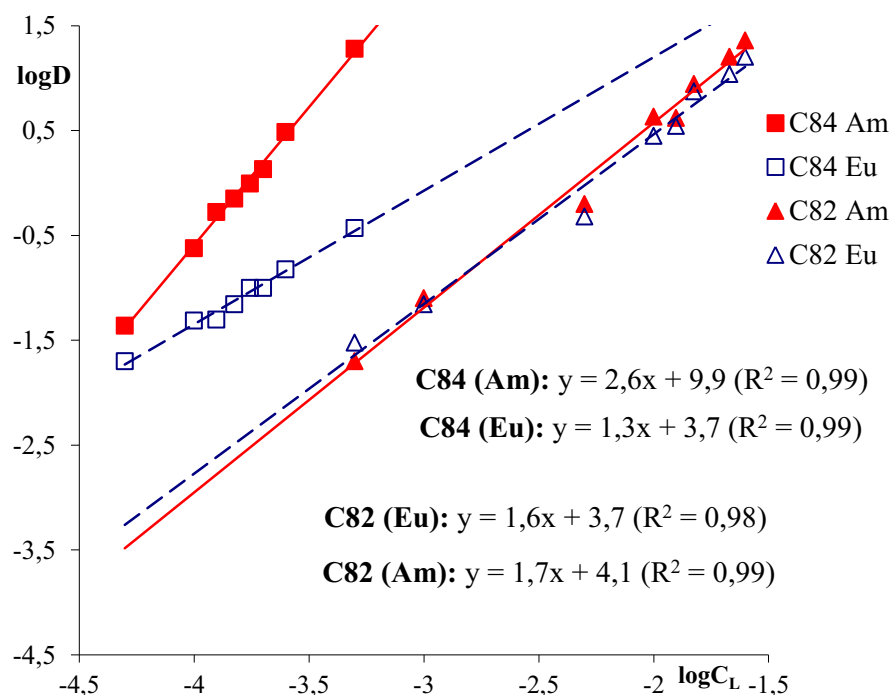


Рисунок 3.1.2-4 – Анализ логарифмических зависимостей при экстракции ^{241}Am и ^{152}Eu растворами **C82** ($R = \text{Et}$) и **C84** ($R = \text{Pr}$) из 0,3 моль/л HNO_3

Напротив, для **C84** были обнаружены совсем другие значения сольватных чисел. Значение 1,3 для европия предполагает образование преимущественно сольвата ML , тогда как значение 2,6 для америция более соответствует составу $\text{ML}_2 + \text{ML}_3$. Такое различие в составах экстрагируемых сольватов может быть полезным для дальнейшего разделения америция и европия.

Экстракция $^{99\text{m}}\text{Tc}$ практически не отличается от таковой для каликсрен-фосфиноксидов: значения коэффициентов распределения уменьшаются с увеличением концентрации азотной кислоты в водной фазе - как с каликсареном **C84**, так и с **C86**. При низких концентрациях азотной кислоты (менее 1 моль/л) каликсарен-дифосфонаты извлекают $^{99\text{m}}\text{Tc}$ более эффективно, чем соответствующие мономеры **C88** и **C107** (Рис. 3.1.2-5). Такая разница в экстракционной способности может быть объяснена конкурентной экстракцией пертехнетата кислотными примесями, присутствующими в лигандах: они могут мешать дифосфонатам только в этом диапазоне кислотности.

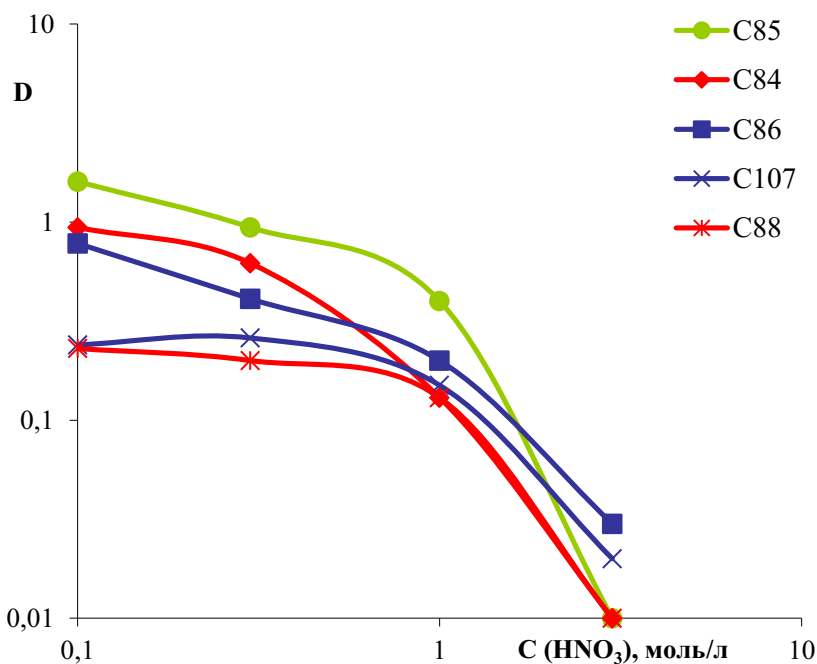


Рисунок 3.1.2-5 - Экстракция TcO_4^- (следовые кол-ва) растворами 0,01 моль/л **C84** ($R = \text{Pr}$), **C86** ($R = \text{Bu}$), **C85** ($R = i\text{-Pr}$) и 0,02 моль/л растворами **C88** ($R = \text{Pr}$) и **C107** ($R = \text{Bu}$)

Как и в случае экстракции трёхвалентных катионов европия и америция, при экстракции пертехнетата корреляции между размером алкильных групп R и экстракционной способностью лигандов не наблюдается, значения D приблизительно одного порядка, хотя некоторым исключением можно считать **C85** ($R = i\text{-Pr}$), который проявляет чуть большую эффективность экстракции пертехнетата по сравнению со своими аналогами.

Серия экспериментов по экстракции нитратов европия и тория из 1 моль/л HNO_3 в CH_2Cl_2 была также проведена для представлявших наибольший интерес каликсарен-дифосфонатов **C84** ($R = \text{Pr}$) и **C86** ($R = \text{Bu}$). Эти два соединения были выбраны для сравнения свойств наиболее эффективного каликсарена в серии и наименее эффективного. Значения $\%E$ приведены в Табл. 9 Приложения и проиллюстрированы ниже на Рис. 3.1.2-6.

Экстракционная способность соединений была проанализирована двумя методами: первоначально - путем измерения оптической плотности окрашенных комплексов с Арсеназо III (а), а для европия полученные данные были затем проверены радиометрией по изотопу ^{152}Eu (б). Результаты показали хорошее согласование между

данными, полученными двумя методами. Соответствие несколько хуже при очень низком уровне извлечения, например, в случае извлечения европия с помощью соединения **C86**, однако в данном случае такие результаты можно трактовать более высокой точностью радиометрических измерений.

Диаграммы на Рис. 3.2.1-6 подтверждают большую эффективность **C84** для извлечения европия и тория по сравнению с **C86**.

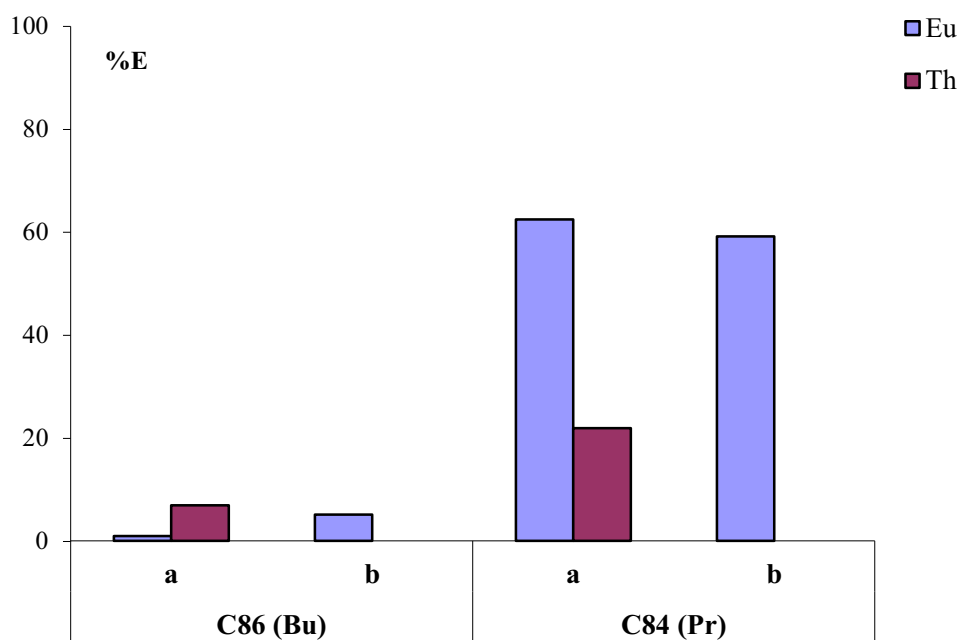


Рисунок 3.1.2-6 – Диаграммы экстракции (%E): влияние размера алкильного радикала R на экстракционные свойства соединений **C84** (R = Pr) и **C86** (R = Bu), C (HNO₃) = 1,0 моль/л, разбавитель - CH₂Cl₂; C_M = 10⁻⁴ моль/л, C_L = 10⁻² моль/л (Eu³⁺) и 10⁻³ моль/л (Th⁴⁺)

Заключение к разделу

Производные каликсаренов с дифосфонатными функциональными группами экстрагируют трёхвалентные катионы америция и европия с примерно одинаковой эффективностью, и значения коэффициентов распределения уменьшаются с увеличением концентрации азотной кислоты. Соответствующие им мономеры демонстрируют незначительное увеличение коэффициентов распределения с ростом кислотности водной фазы.

Сравнение двух пар лигандов, **C84** (каликсарен) / **C88** (мономер) и **C86** / **C107**, показывает огромную разницу в эффективности экстракции для первой пары (порядка

100 в пользу каликсарена), тогда как эта разница составляет всего 10 для второй пары. Наиболее эффективным лигандом по отношению к ^{152}Eu и ^{241}Am является **C84**, а менее эффективным - **C86**.

Значения кажущихся сольватных чисел предполагают образование в растворе моносольватов европия с лигандами **C84** и **C82**. С **C82** также может образовываться дополнительный сольват ML_2 . Значения кажущегося сольватного числа для америция даёт основание предполагать, что в данном случае происходит связывание с радионуклидом большего количества молекул лиганда, возможно, посредством некоторой агрегации в разбавителе.

Переход от *m*-НБТФ к дихлорметану и экстракция такой системой нитратов европия и тория из 1 моль/л HNO_3 показывает, что соединение **C84** проявляет более высокую эффективность по отношению к обоим катионам, чем его структурно близкий аналог **C86**.

3.1.3 Экстракция радионуклидов тиакаликс[4]аренами разных конформаций

Серия тиакаликс[*n*]аренов с «мягким» атомом серы в качестве удлиненного по сравнению с метиленовой группой «мостика» также были изучены в качестве возможных платформ для создания экстрагентов (Рис. 3.1.3-1). Основные результаты этих экспериментов были опубликованы в работе [225].

В обычных каликс[4]аренах диаметр полости составляет 7,08 Å, а расстояние от одного метиленового «мостика» до другого – 5,06 Å. У их серосодержащих аналогов – тиакаликс[4]аренов – размер полости равен 7,82 Å, а расстояние от одного «мостика» до другого – 5,53 Å.

Так как сравнение полости каликс[4]- и каликс[5]аренов, описанных выше, показало, что размер полости может оказывать значительное влияние на эффективность экстракции ряда радионуклидов, были изучены экстракционные свойства тиакаликсаренов по отношению к ^{152}Eu , ^{241}Am и $^{99\text{m}}\text{Tc}$ в сравнении с их аналогами.

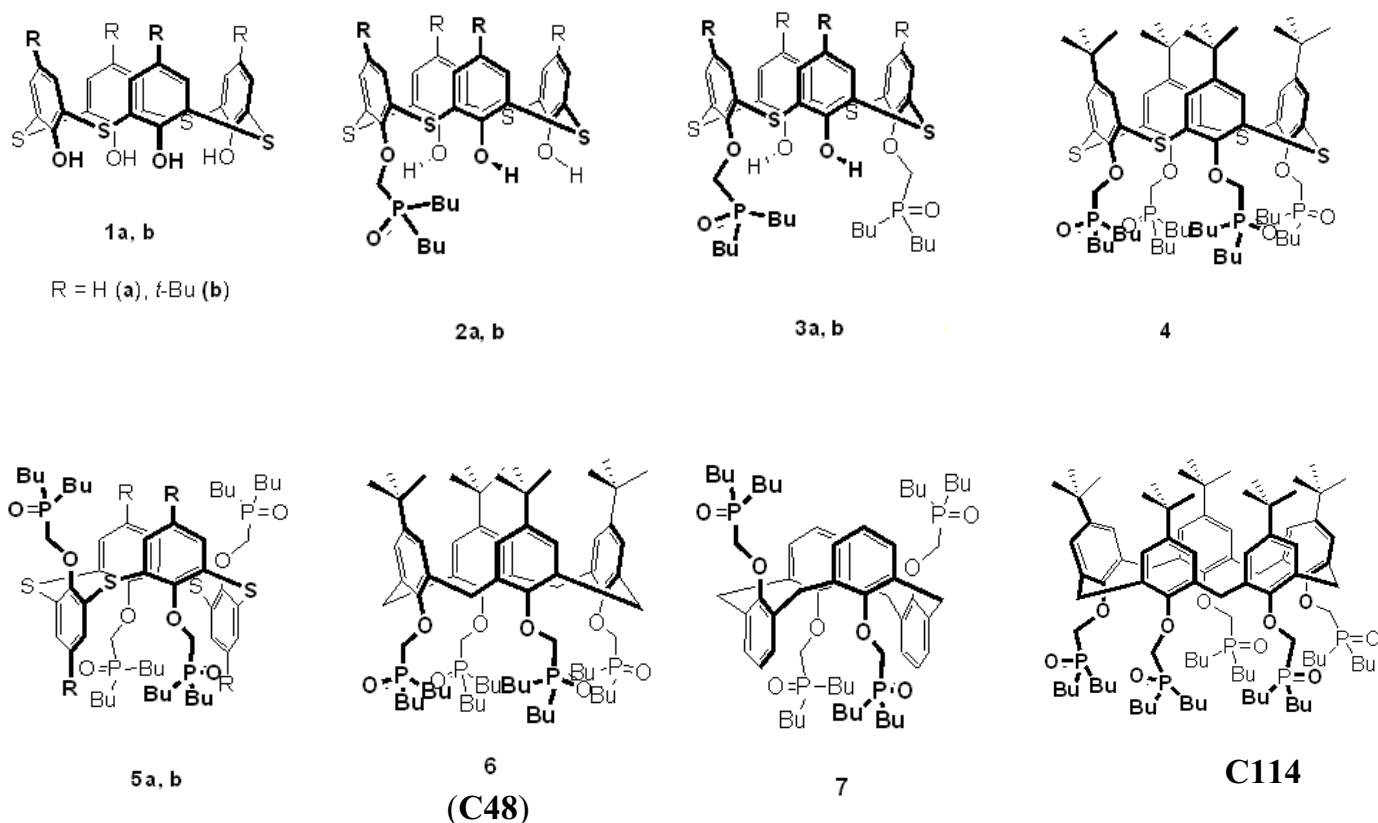


Рисунок 3.1.3-1– Структурные формулы изученных тиакаликсаренов 1 – 5 и их аналогов (7, C114, C48)

Основные результаты экстракции

Данные по экстракции тиакаликсаренами ^{241}Am , ^{152}Eu и $^{99\text{m}}\text{Tc}$ приведены в Табл. 10 Приложения.

Из всего ряда изученных тиакаликсаренов с фосфиноксидными группами только тетрафосфинтетраоксиды **4** и **5a** обладают необходимой растворимостью в *m*-НБТФ (0,01 моль/л). Растворимость оксида монофосфина **2a** и диоксида дифосфина **3b** ($C_L \sim 7 \times 10^{-4}$ моль/л и $C_L = 0,0083$ моль/л, соответственно) недостаточны для корректного сравнения экстракционной способности соединений. Удовлетворительные значения коэффициентов распределения америция и европия были получены только для соединения **4** ($D \sim 10$). Для соединений **4** и **7** были получены данные по составу сольватов, образующихся при экстракции ^{152}Eu , ^{241}Am и $^{99\text{m}}\text{Tc}$. Эти данные были сопоставлены с данными для каликсарена **C114** (Табл. 3.1.3-1).

Таблица 3.1.3-1 - Анализ логарифмических зависимостей при экстракции ^{152}Eu , ^{241}Am и $^{99\text{m}}\text{Tc}$ тиакаликс[*n*]аренами с фосфиноксидными группами и каликс[5]ареном с фосфиноксидными группами нижнем ободе.

L	Радионуклид	<i>k</i> (R^2)	Тип сольвата
4	Am	1,1 (0,99)	ML
	Eu	1,1 (0,99)	ML
	Tc	0,93(0,99)	ML
7	Am	1,5 (0,98)	ML + ML ₂
	Eu	1,4 (0,97)	ML + ML ₂
	Tc	0,63 (0,98)	M ₂ L
C114	Am	1,1 (0,98)	ML
	Eu	1,1 (0,98)	ML

Анализ полученных данных позволяет предполагать, что конус-конформеры – тиакаликсарен **4** и каликс[5]арен **C114** с близкими размерами полости имеют большое сходство в способе образования сольватов и образуют с америцием и европием исключительно моносольваты, в то время как более гибкий 1,3-альтернатный каликс[4]арен **7** склонен к образованию смеси моно- и дисольватов.

Заключение к разделу

Были сделаны следующие выводы относительно влияния структуры тиакаликсаренов на их экстракционную способность:

- тиакаликсарен **3b** обладает умеренной экстракционной способностью по отношению к пертехнетат-иону, тогда как соединения **4**, **5a** эффективно извлекают этот ион;
- тиакаликсарен **4**, стабилизированный в конусной конформации, эффективно экстрагирует ^{241}Am и ^{152}Eu за счет кооперативного эффекта восьми атомов кислорода функциональных групп;
- сравнение соединений **4** и **5a** с аналогичными по структуре каликс[4]ареном **6** (конусная конформация, **C48**) и **7** (1,3-альтернатная) подтверждает, что расширение макроциклической платформы на четыре атома серы заметно повышает экстракционную способность конус-конформера **4** по отношению к ^{241}Am и ^{152}Eu . Экстракционная способность данного соединения несколько превышает таковую для конусного каликс[5]аренфосфинооксида **C114**.
- Расширение макроциклической платформы в случае соединения **5a** не привело к улучшению экстракционной способности в отношении ^{241}Am и ^{152}Eu по сравнению с аналогичным 1,3-альтернатным каликс[4]ареном **7**.

3.2 Мицеллярная экстракция: методы и инструменты исследования

Ряд описанных в Разделе 3.1 каликс[4]аренфосфиноксидов с алкильными радикалами у атома фосфора обладают повышенной растворимостью в воде и поэтому могут рассматриваться в качестве лигандов для извлечения радионуклидов из водных азотнокислых растворов. В данном разделе описан альтернативный подход к выделению радионуклидов, в основе которого лежат принципы мицеллярной экстракции (МЭ) или экстракции в точке помутнения. Системы на основе водорастворимых каликс[4]аренфосфиноксидов отличаются ещё и тем, что в данном случае можно избежать введения дополнительного ПАВ (например, Тритона X-100) в экстракционную систему, поскольку водные растворы исследуемых каликсаренов сами по себе мицеллярны.

Выделение радионуклидов проводилось двумя методами.

Метод 1 был использован для растворов с $C(\text{HNO}_3) > 1$ моль/л и заключался в том, что каликсарен (0,1 мл водного раствора с концентрацией лиганда 0,1 моль/л) добавляли к 0,9 мл раствора азотной кислоты, содержащего выделяемый радионуклид. Сразу после контакта отмечалось образование белой аморфной фазы. Смесь перемешивали в течение 10 мин, затем фазы разделялись центрифугированием.

Метод 2 был использован для растворов с $C(\text{HNO}_3) < 0,1$ моль/л. В этих условиях добавление каликсарена в раствор азотной кислоты, содержащий радионуклид, приводит к образованию мицеллярного раствора. Полученную смесь нагревали до 60 °С при перемешивании. При этом отмечалась коагуляция мицелл. Образовавшуюся вторую фазу отделяли центрифугированием.

Активность водной фазы до и после экстракции определяли на сцинтилляционном γ -спектрометре DeskTop «DeskTopInspector» («Canberra»), как это описано разделе 2.1.1 (γ -радиометрия).

Коэффициент распределения радионуклидов рассчитывали по формуле:

$$K_D = \frac{(A^0 - A')}{A'} \times \frac{V}{m}$$

где A^0 и A' - активности водной фазы до и после экстракции соответственно; m - масса образовавшейся второй фазы, V - объем водной фазы.

Размеры образующихся мицелл изучали методом *динамического рассеяния света (ДРС)* на приборах PhotoCorComplex (MiltonRoy, США) и Malvern Instrument ZetaSizerNano (Malvern Instruments, Англия). Измеренные автокорреляционные функции были проанализированы с помощью программного обеспечения Malvern DTS Software, программы DynaLS и методов кумулянтного разложения второго порядка. Эффективный гидродинамический радиус (R_h) рассчитывался по соотношению Эйнштейна – Стокса: $D_S = k_B T / 6\pi\eta R_h$, где D_S - коэффициент диффузии, k_B - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура, а η - вязкость. Коэффициент диффузии измеряли не менее трех раз для каждого образца. Средняя ошибка в этих экспериментах составляла около 4%.

Исследуемые растворы фильтровали на фильтрах Millipore для удаления частиц пыли из рассеивающего объема.

Для *изучения размера и формы мицелл* использовали методы *атомно-силовой микроскопии (АСМ)* и *просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)*. АСМ-визуализация образующихся в растворе мицелл проводилась с использованием техники прерывистой контактной АСМ и выполнялась при низких значениях силы. Использовались кремниевые зонды RTESP, легированные фосфором (Veeco, США). ПЭМ-изображения получали при ускоряющем напряжении 80 кВ на просвечивающем электронном микроскопе НТ 7700 (Hitachi, Япония). Водный раствор каликсарена с концентрацией 10^{-5} моль/л обрабатывали ультразвуком в течение 10 мин, затем 10 - 25 мкл раствора диспергировали на подходящей подложке и сушили при 65 °С в течение 2 часов. Атомарно плоская слюда использовалась в качестве подложки для АСМ, а медные сетки с непрерывными пленками из формвара использовались для визуализации с помощью ПЭМ.

Для *исследования размера образующихся мицелл и влияния внешнего воздействия на их целостность* использовали ультразвук. Сначала методом центробежной ультрафильтрации в пробирках с мембранами Amicon (диаметр пор 0,45 – 3 кДа) проводилось разделение коллоидной и водной фаз.

Для изучения влияния ультразвука на степень диспергирования мицелл использовали ультразвуковую ванну Elmasonic S40 (частота ультразвука 37 кГц, общее энергопотребление 320 Вт, эффективная мощность ультразвука 120 Вт, максимальная пиковая мощность ультразвука 480 Вт, диапазон температур 0 – 80 °С,

продолжительность периода обработки образца - от 1 мин до неограниченного времени). В звуковом диапазоне частот использовалась акустическая система MS691.

Для *электрохимического осаждения* ^{241}Am на стальной мишени псевдоосаждок каликсарена растворяли в этаноле (50 мл) в течение 2 мин. Затем добавляли 0,1 моль/л гексафторфосфата фосфония $[\text{PH}_4]^+\text{PF}_6^-$. Продолжительность электролиза составляла 120 мин. Эксперимент проводился по методике [233].

3.2.1 Извлечение актинидов и РЗЭ методом мицеллярной экстракции с помощью водорастворимых каликс[4]аренфосфиноксидов

В ряду описанных в Разделе 3.1 каликс[4]аренов, замещённых по верхнему ободу диалкилметилефосфиноксидными группами (C2, C75, C67, C45, C57), наиболее эффективными экстрагентами для выделения РЗЭ и ТПЭ из водных растворов соединения C45 и C67. Поэтому они были выбраны для изучения влияния различных факторов на мицеллярную экстракцию ^{241}Am и ^{152}Eu . Основные результаты этих экспериментов описаны в работе [226].

Предварительные эксперименты показали, что ни режим добавления каликсарена, ни интенсивность перемешивания не влияют на коэффициенты распределения европия. Образование изолированной фазы происходит немедленно, и дальнейшее перемешивание не влияет на распределение радионуклида.

Для изучения влияния количества добавленного каликсарена на распределение европия между мицеллярной и водной фазами было проведено три эксперимента с различными количествами соединения C45.

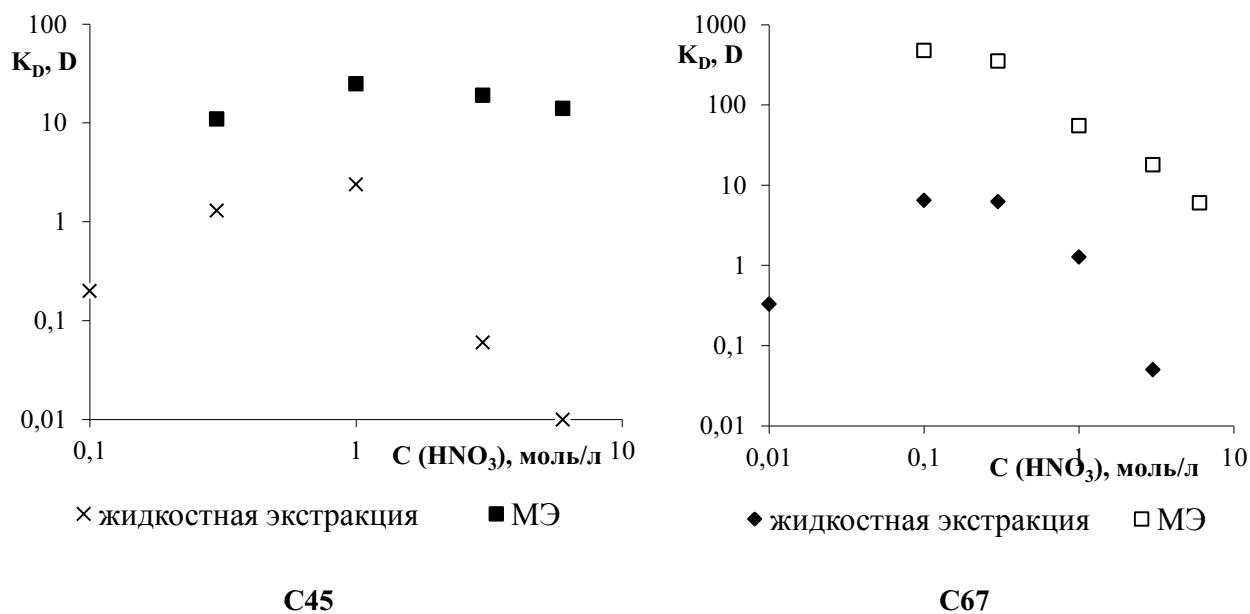
Эксперименты, проведённые по *методу 1*, показали, что с увеличением объема каликсарена (снижением кислотности исходных растворов) коэффициенты распределения европия также увеличиваются. Однако при добавлении одних и тех же объемов раствора каликсарена с разными концентрациями кислотность водной фазы не меняется, а с увеличением начальной концентрации каликсарена (при постоянной кислотности) коэффициенты распределения европия уменьшаются.

Эксперименты, проведенные по *методу 2*, показали, что коэффициенты распределения европия остаются практически постоянными при добавлении разного количества каликсарена при постоянной концентрации кислоты в водной фазе.

Таким образом, было установлено, что увеличение концентрации каликсарена в процессе экстракции европия при постоянной кислотности *методами 1 и 2* приводит к разным результатам.

Основные результаты мицеллярной экстракции

Для того, чтобы сравнить экстракционное поведение каликсаренов **C45** и **C67** в процессах традиционной жидкостной и мицеллярной экстракции, извлечение европия проводилось в том же интервале кислотностей (0,1 – 6,0 моль/л HNO_3). Сравнительный анализ этих двух процессов представлен на Рис. 3.2.1-1.



$$C(\text{Eu}) = 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Жидкостная экстракция: $C_L = 0,01$ моль/л в *м*-НБТФ. В:О = 1:1.

Мицеллярная экстракция (МЭ): $C_L = 0,01$ моль/л, $T = 60^\circ\text{C}$, $t = 10$ мин. (*Метод 2*)

Рисунок 3.2.1-1 – Сравнение зависимости коэффициентов распределения европия от кислотности среды в процессах мицеллярной (K_D) и жидкостной (D) экстракции

На Рис. 3.2.1-1 видно, что максимум эффективности как при мицеллярной, так и при жидкостной экстракции для соединения **C45** наблюдается при 1 моль/л HNO_3 . Дальнейшее увеличение кислотности ведёт к снижению извлечения радионуклида для обоих процессов. Это связано с условиями образования изолированной фазы: при кислотности менее 0,3 моль/л после добавления **C45** образуются коллоидные растворы, которые коагулируют и выпадают в виде изолированной фазы только после нагревания

раствора до $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$. При кислотности выше 0,3 моль/л сразу после добавления раствора каликсарена образуется изолированная фаза.

В свойствах рассматриваемых лигандов есть разница: **C67** (Alk = Pr) нерастворим уже в 0,1 моль/л HNO_3 [234], а выделенная фаза выпадает сразу после добавления раствора каликсарена. **C45** (Alk = Et) активно растворяется в азотнокислых растворах вплоть до 0,3 моль/л HNO_3 .

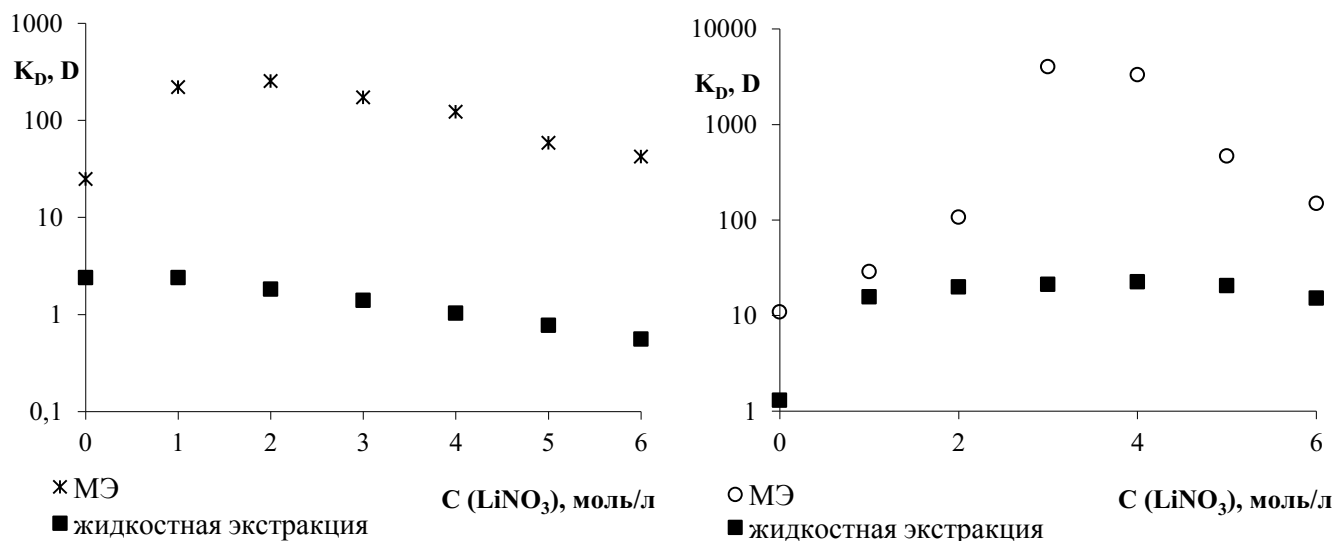
Таким образом, эффективность МЭ обусловлена механизмом образования изолированной фазы.

При этом необходимо отметить, что сами формы зависимости коэффициентов распределения европия от кислотности среды при проведении жидкостной и мицеллярной экстракции схожи и состоят из двух частей:

- постепенного увеличения значений K_D с увеличением кислотности водной фазы до некоторого максимального значения (оно соответствует такой кислотности среды, когда экстрагент перестает вымываться в водную фазу, а механизм образования изолированной фазы меняется),
- постепенного снижения значений K_D из-за конкурентной экстракции азотной кислоты.

Известно, что эффективность жидкостной экстракции может заметно повысить добавление в систему высаливателя, поскольку это приводит к снижению гидратации катиона металла и способствует его переходу в органическую фазу. Для того, чтобы установить, имеется ли в случае мицеллярной экстракции схожая зависимость, были проведены эксперименты по выделению европия с помощью жидкостной и мицеллярной экстракции с использованием различных высаливателей (нитраты лития и натрия) при 1 моль/л и 0,3 моль/л HNO_3 . Было отмечено, что в случае экстракции европия из 1 моль/л HNO_3 при комнатной температуре изолированная фаза выпадала сразу после добавления раствора каликсарена (*метод 1*), а в случае экстракции из 0,3 моль/л HNO_3 требовалось дополнительное нагревание образующегося коллоидного раствора до $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ для прохождения процесса коагуляции (*метод 2*).

Зависимость коэффициентов распределения радионуклида от концентрации высаливателя проиллюстрирована на Рис. 3.2.1-2.

1 моль/л HNO₃C(Eu) = 10⁻⁵ моль/л

Жидкостная экстракция:

C (C45) = 0,01 моль/л в м-НБТФ, В:О = 1:1

Мицеллярная экстракция (МЭ):

C (C45) = 0,01 моль/л, t = 10 мин.

(Метод 1)

0,3 моль/л HNO₃C(Eu) = 10⁻⁵ моль/л

Жидкостная экстракция:

C (C45) = 0,01 моль/л в м-НБТФ, В:О = 1:1

Мицеллярная экстракция (МЭ):

C (C45) = 0,01 моль/л, T = 60 °C, t = 10 мин.

(Метод 2)

Рисунок 3.2.1-2 – Влияние концентрации высаливателя (LiNO₃) на коэффициенты распределения европия при мицеллярной и жидкостной экстракции

Полученные данные показывают, что концентрация высаливателя имеет большее влияние на коэффициенты распределения европия в мицеллярной экстракции, особенно при 0,3 моль/л HNO₃. При жидкостной экстракции это влияние меньше.

Таким образом, влияние высаливателей на эффективность мицеллярной экстракции обусловлено условиями и механизмом образования изолированной фазы. При меньшей концентрации HNO₃ коэффициенты распределения европия резко увеличиваются, так как стабильность и полнота мицеллообразования увеличиваются с повышением концентрации высаливателя в водной фазе. Однако при дальнейшем увеличении его концентрации агрегатное состояние мицелл остается постоянным, а коэффициенты распределения европия снижаются, как при жидкостной экстракции. Последнее происходит, по-видимому, из-за увеличения соэкстракции азотной кислоты.

Для соединения **C45** был дополнительно определён состав сольватов с европием, образующихся в процессе мицеллярной экстракции. Результаты представлены в Табл. 3.2.1-1.

Таблица 3.2.1-1 – Извлечение европия из раствора 3 моль/л HNO_3 водным раствором каликсарена **C45** (0,01 моль/л) при различных концентрациях европия ($T = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 10$ мин)

C_{Eu} в водной фазе, моль/л	K_D (Eu), мл/г	$[\text{Eu}]/[\text{C45}]$
1×10^{-5}	155 ± 23	6×10^{-4}
1×10^{-4}	73 ± 11	$4,4 \times 10^{-3}$
1×10^{-3}	31 ± 5	0,025
1×10^{-2}	19 ± 3	0,17
1×10^{-1}	17 ± 3	1,7
5×10^{-1}	7 ± 1	1,7

Как показано в Табл 3.2.1-1, насыщение экстрагента наблюдается при $\text{C}(\text{Eu}) = 0,1$ моль/л, а $[\text{Eu}]/[\text{C45}]$ становится постоянным: около 2 моль европия на 1 моль **C45**, что соответствует образованию полусольвата.

3.2.2 Размеры и свойства мицелл каликс[4]аренфосфиноксидов, рекстракция извлекаемых радионуклидов

Прежде всего, в ходе предварительных исследований водорастворимых каликсаренов было установлено, что водный раствор каликсарена **C45** демонстрирует слабую опалесценцию, что косвенно подтверждало предположение о его мицеллярной природе. В работе [223] было описано сильное связывание P=O-групп каликс[4]арена **C45** с молекулами воды, не характерное для водных растворов других фосфиноксидов. Было установлено, что все четыре группы P=O молекулы **C45** связаны с протонами азотной кислоты, образуя два фрагмента $(P=) O-H^+-O (=P)$, то есть в 3 моль/л HNO_3 **C45** образует нерастворимое в воде соединение состава $[C45 \cdot 2H^+] [O_2NO-H-ONO_2]_2^-$.

Эксперименты по определению размеров агрегатов **C67** в органических разбавителях методом ДРС показали, что в хлористом метиле этот каликсарен существует в виде гомогенной фазы лишь короткое время, превращаясь в хлопьевидный осадок, который невозможно исследовать методом ДРС и, вероятно, в таком состоянии он не может улавливать радионуклиды. Это коррелирует с данными жидкостной экстракции ^{241}Am и ^{152}Eu каликсареном **C67** в хлористом метиле ($\%E_{Am} = 6,9 \pm 0,4$, $\%E_{Eu} = 13 \pm 3$), описанными в Разделе 3.1.1. В дихлорэтано же этот каликсарен образует агрегаты размером около 335 нм (Табл. 3.2.2-1).

Таблица 3.2.2-1 – Распределение частиц каликсарена **C67** по размеру в дихлорэтано и в воде

Разбавитель	C (C67), моль/л	Размер наблюдаемых частиц, нм
дихлорэтан	0,01	$335,2 \pm 13,4$
вода	0,1	$4,1 \pm 0,2$
вода	10^{-5}	$208,6 \pm 8,3$

В водных растворах регистрировались частицы размером 4 нм при 0,1 моль/л каликсарена и более крупные частицы - до 200 нм - при более низких концентрациях каликсарена (10^{-5} моль/л).

Результаты исследования агрегации **C67** в водном растворе коррелируют с данными атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии (Рис. 3.2.2-1 и 3.2.2-2).

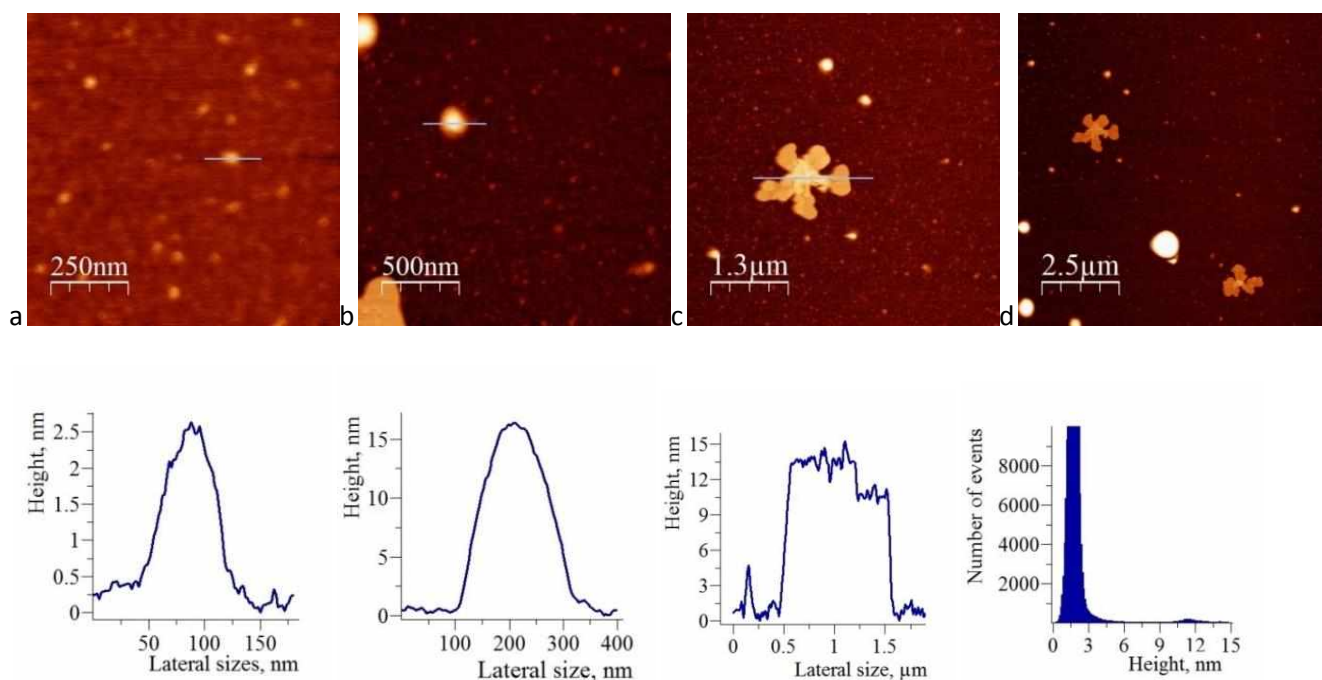


Рисунок 3.2.2-1 - АСМ-визуализация водных растворов каликс[4]арена **C67**, нанесенных на слюду и высушенных: **a** - АСМ-изображение с масштабом z – 3 нм и профилем частицы; **b, c** - АСМ-изображения с масштабом z – 20 нм и соответствующими профилями частиц; **d** АСМ-изображение с масштабом z – 30 нм и соответствующей гистограммой шероховатости (площадь 10×10 мкм)

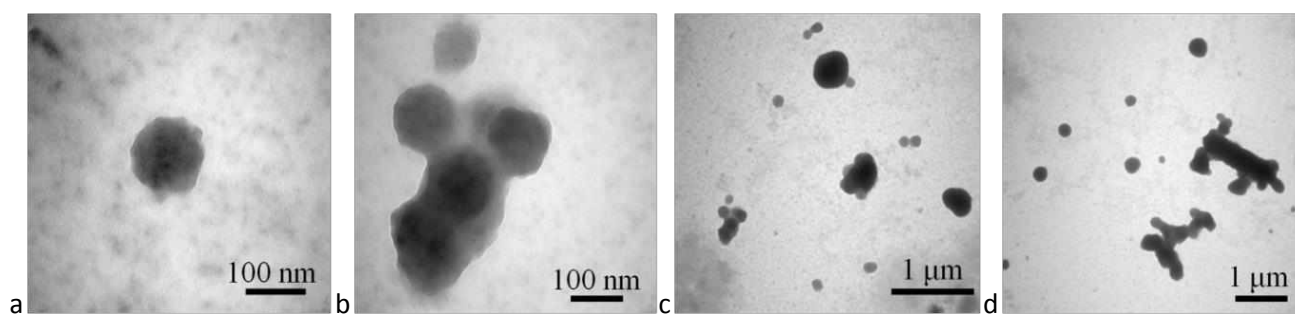


Рисунок 3.2.2-2 - ПЭМ-визуализация водных растворов каликс[4]арена **C67**, нанесенных на пленку формвара и высушенных: **a – d** - различные площади поверхности образца

На изображениях АСМ обнаружено несколько типов частиц. К первому типу относятся частицы округлой формы, имеющие высоту 2,1 – 2,5 и продольные размеры 50 – 75 нм. Второй тип - это также круглые частицы с характерным диаметром 200 – 350 нм и высотой 10 – 15 нм. Третий тип - кристаллоподобные частицы с продольными

размерами 1 – 2 мкм и высотой 10 – 15 нм. И последний тип - это частицы с характерными размерами 0,7 – 2 мкм.

ПЭМ также показала образование частиц одного типа и их агрегатов. Большинство частиц имеют диаметр около 120 нм, причем большинство крупных частиц - это агрегаты первых. Но также есть частицы размером более 0,8 мкм, внутренняя структура которых не видна. Также были обнаружены кристаллоподобные частицы с характерными размерами 1,5 – 2 мкм.

Растворимость изученных каликсаренов снижается с увеличением кислотности водной фазы. При достижении критической концентрации мицелл в растворе образуются коллоидные частицы. Обычно они состоят из очень маленького нерастворимого ядра, окруженного стабилизирующей оболочкой из адсорбированных ионов и молекул растворителя. Средний размер мицелл составляет 1 – 100 нм. Ионы металлов реагируют с каликсареном, образуя гидрофобный комплекс. Полученные мицеллы захватывают комплекс металла в гидрофобное ядро, после чего фаза, обогащенная ПАВ, может быть отделена от основной массы водной фазы центрифугированием [119, 120]. Однако с учетом наноразмеров мицелл, для их выделения требуются особые условия. На основании вышеописанного была предложена схема выделения ^{241}Am методом мицеллярной экстракции.

Было установлено, что при увеличении начальной концентрации **C67** (при постоянной кислотности водной фазы) степень извлечения ^{241}Am и ^{152}Eu уменьшается (Рис. 3.2.2-3).

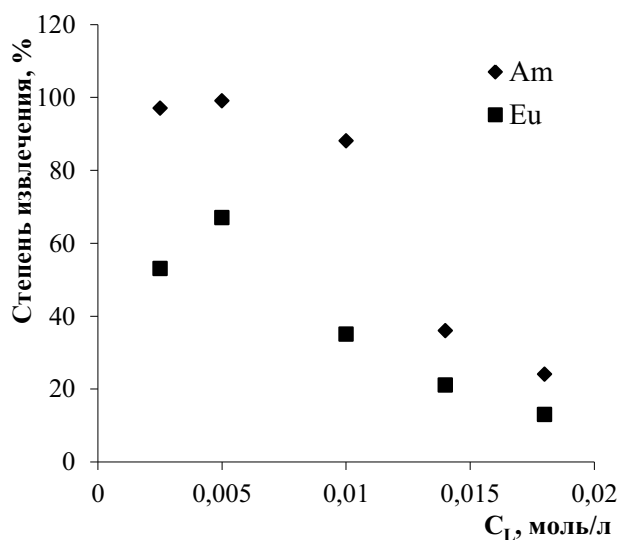


Рисунок 3.2.2-3 – Зависимость степени выделения ^{241}Am и ^{152}Eu из HNO_3 (0,1 моль/л) водным раствором каликсарена **C67** от его концентрации ($t = 10$ мин, $T = 20$ °C)

Более того, степень извлечения ^{241}Am оказалась выше, чем у ^{152}Eu , хотя его концентрация на три порядка ниже. Это свидетельствует о том, что металл в данном случае нельзя рассматривать как мицеллизирующий комплексообразователь, а мицеллы состоят из ассоциатов молекул каликсарена (лиофильный золь). Таким образом, можно сделать вывод, что на эффективность мицеллярной экстракции с помощью **C67** влияет механизм образования и дисперсионное состояние псевдоосадка.

Для того, чтобы выявить механизм мицеллообразования, было изучено распределение ^{241}Am в коллоидных частицах в 0,1 моль/л растворе азотной кислоты с добавлением раствора **C67** различной концентрации (Рис. 3.2.2-4).

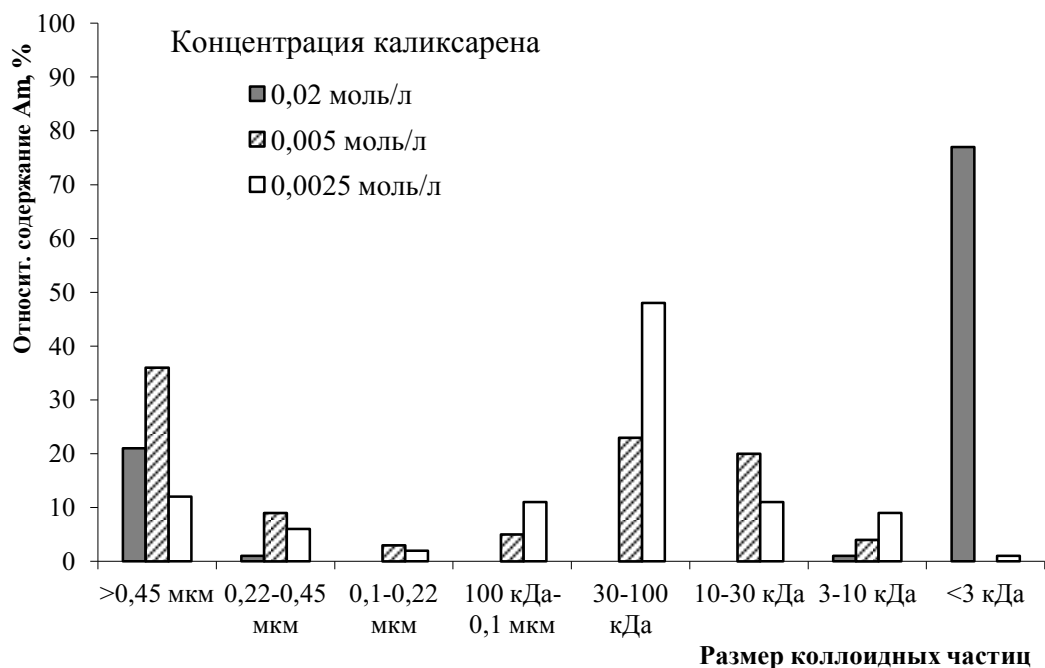


Рисунок 3.2.2-4 – Распределение ^{241}Am в коллоидных частицах в 0,1 моль/л HNO_3 в зависимости от концентрации **C67**

Установлено, что экспериментально определенная степень извлечения ^{241}Am зависит от типа мембран, используемых для разделения мицеллярных фаз. При уменьшении концентрации каликсарена с 0,005 до 0,0025 моль/л степень извлечения ^{241}Am ультрафильтрационными мембранами увеличивается. В то же время, при концентрации **C67** 0,02 моль/л степень извлечения ^{241}Am не зависит от размера образующихся коллоидных частиц, оставаясь постоянной во всем диапазоне применяемых фильтров.

Как видно из диаграмм на Рис. 3.2.2-4, при концентрации **C67** 0,02 моль/л америций улавливается только крупными частицами (> 0,45 мкм). Степень извлечения

низкая (20%). При уменьшении концентрации каликсарена до 0,005 моль/л степень извлечения составляет 100%. Размер основных аккумулирующих частиц составляет 10 - 100 кДа. При уменьшении концентрации каликсарена до 0,0025 моль/л степень извлечения уменьшается на 1%, но 50% ^{241}Am обычно содержится в монодисперсных частицах 30 – 100 кДа. Таким образом, мицеллы, эффективно улавливающие радионуклиды, имеют очень маленький размер, что затрудняет их выделение из раствора. В то же время, агрегированные частицы размером более 0,45 мкм связывают ^{241}Am слабее, возможно, из-за уменьшения удельной поверхности. Поэтому методы, способствующие коагуляции мицелл, лучше использовать только после захвата америция.

Попытки стимулировать коагуляцию коллоидных частиц в исследуемой системе обработкой звуковыми волнами (аналогично процессу флотации) не увенчались успехом. При введении электролита в водную фазу значения $K_D(^{241}\text{Am})$ резко увеличиваются с увеличением концентрации электролита, но затем постепенно уменьшаются (Рис. 3.2.2-5).

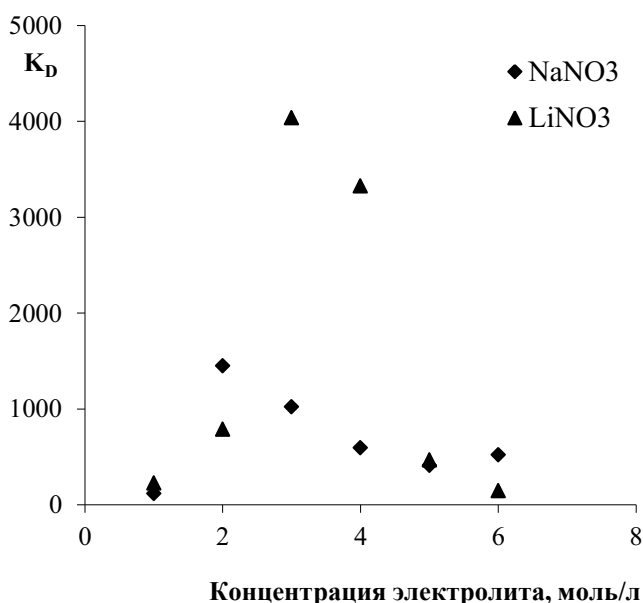


Рисунок 3.2.2-5 – Зависимость $K_D(^{241}\text{Am})$ от концентрации добавленного электролита при мицеллярной экстракции из HNO_3 (0,1 моль/л) водным раствором **C67** (0,005 моль/л) ($t = 10$ мин, $T = 20$ °C)

Увеличение степени извлечения америция с введением электролита можно объяснить повышением стабильности мицелл, последующее снижение степени извлечения - снижением активности воды и коэффициентов активности металлов.

Например, при жидкостной экстракции каликсаренами степень извлечения европия также медленно снижается с уменьшением концентрации нитрата натрия или лития [234]. Эту закономерность можно объяснить, рассмотрев диаграмму распределения америция в коллоидных частицах разного размера (Рис. 3.2.2-6).

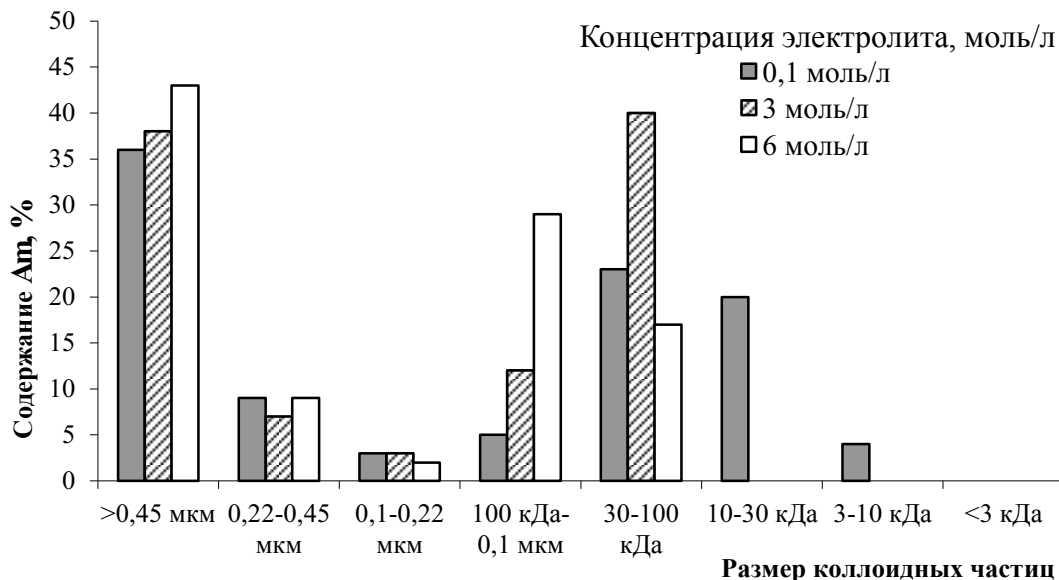


Рисунок 3.2.2-6 - Распределение америция в коллоидных частицах в зависимости от концентрации LiNO_3 . $C(\text{HNO}_3) = 0,1$ моль/л, $C(\text{C67}) = 0,005$ моль/л

Как видно из полученных данных, при добавлении нитрата лития в водную фазу коллоидные частицы укрупняются. Америций практически отсутствует в частицах размером менее 30 кДа. Концентрация америция, накапливаемая частицами размером более 0,1 мкм, увеличивается незначительно, содержание америция значительно увеличивается только во фракции частиц 0,1 кДа – 30 мкм. Во всем диапазоне концентраций электролита степень извлечения америция близка к 100%, и для изоляции частиц может применяться мембрана 30 кДа с достаточной интенсивностью фильтрации.

Аналогичные эксперименты были проведены с европием. В этом случае концентрация каликсарена составляла 0,001 моль/л, а концентрация HNO_3 - 3 моль/л, чтобы получить значения коэффициента распределения европия, близкие к 1. Таким образом, основная масса накапливающих коллоидных частиц европия принадлежит наночастицам 3 – 30 нм. Такие частицы трудно отделить от раствора, поэтому рекомендуется использовать методы, улучшающие агрегацию частиц, включая введение оптимального количества высаливателя в водный раствор.

Хотя мицеллярная экстракция рассматривается как один из альтернативных методов выделения актинидов, и нет необходимости в рециклировании экстрагента, некоторые эксперименты с реэкстракцией также были проведены. Для извлечения целевых компонентов из осадков, полученных при мицеллярной экстракции, можно использовать их химическое разложение сильными кислотами или карбонатом натрия. Однако эксперименты показали, что псевдоосадки соединений каликсарена с РЗЭ и ТПЭ очень медленно растворяются в 4 – 8 моль/л HNO_3 , а реэкстракция радионуклидов протекает только на 80 – 90%. Кроме того, использование концентрированных растворов сильных минеральных кислот и образование продуктов разложения целлюлозы органических остатков ультрафильтрационной мембраны препятствуют повторной экстракции. Поэтому для извлечения радионуклидов (в частности, ^{241}Am) из коллоидной фракции были предложены следующие методы: разрушение мицелл ультразвуком или растворение псевдоосадка с последующим электрохимическим осаждением целевого элемента. Влияние ультразвуковой обработки на состояние коллоидных частиц исследовали в растворе (Рис. 3.2.2-7) и на фильтре (Рис. 3.2.2-8). Использовался раствор каликсарена (0,005 моль/л) и 0,1 моль/л HNO_3 .

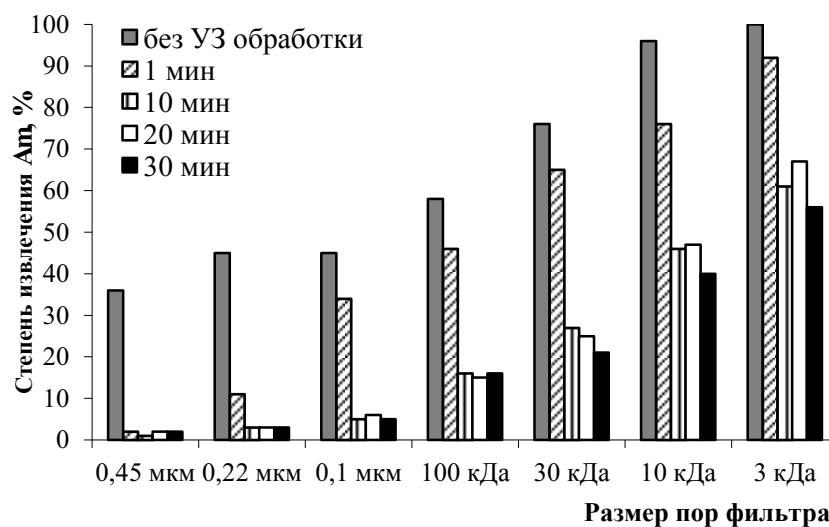


Рисунок 3.2.2-7 – Зависимость распределения америция в коллоидных фракциях от продолжительности воздействия на раствор каликсарена **С67** ультразвука

Как показывает Рис. 3.2.2-7, ультразвук быстро разрушает крупные частицы в растворе: даже 1 мин достаточно, чтобы разрушить микронные частицы. Однако наноразмерные частицы разрушаются в меньшей степени. Поэтому для извлечения америция из фильтра применяли раствор соляной кислоты (1 моль/л) и обработку ультразвуком. Данные представлены на Рис. 3.2.2-8.

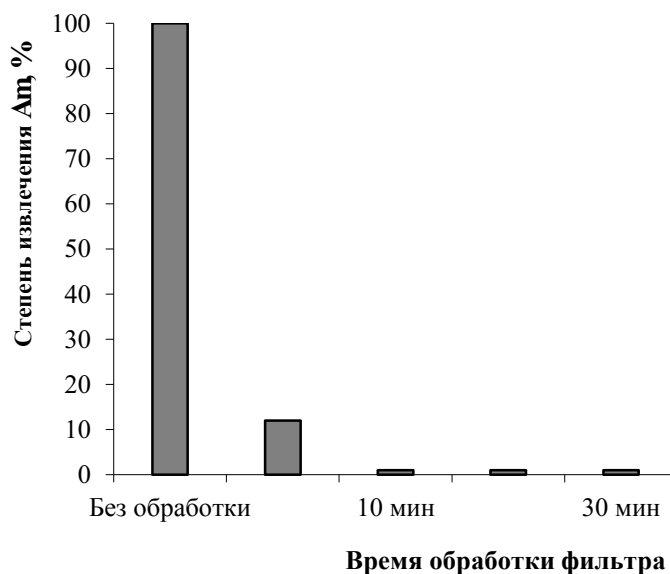


Рисунок 3.2.2-8 – Зависимость степени извлечения америция от продолжительности ультразвуковой обработки коллоидных частиц каликсарена **C67** при промывке 1 моль/л HCl. Размер пор фильтра – 3 кДа

Состав водной фазы выбран в соответствии с техническими условиями применяемых мембран, чтобы уменьшить попадание целлюлозы в раствор. Причина в том, что единственная минеральная кислота, к которой фильтрующие мембраны устойчивы - 1 н HCl. Как видно на Рис. 3.2.2-8, предложенный метод оказался очень эффективным: после 10 мин обработки степень извлечения америция на фильтре составила 99%.

Результаты экспериментов по электрохимическому осаждению ^{241}Am на стальной мишени показали, что более 60% америция уже осаждалось на мишени после 30 мин электролиза. Около 120 минут достаточно для достижения 99% извлечения элемента.

Оба метода - ультразвуковое разрушение мицелл и электрохимическое осаждение элемента мишени - достаточно эффективны для переноса радионуклидов в растворе и разделения их на мишени для дальнейших аналитических целей.

Заключение к разделу

Показана возможность использования водорастворимых каликс[4]аренов с фосфиноксидными заместителями на верхнем ободе в качестве мицеллизирующих экстрагентов для извлечения из азотнокислых растворов ^{152}Eu и ^{241}Am . По сравнению с описанным в литературе методом мицеллярной экстракции фосфорилированные

каликсарены **C45** и **C67** одновременно являются хелатирующими агентами и поверхностно-активными веществами.

Различными методами исследования подтверждено образование агрегатов каликсарена различного размера в дихлорэтано (335 нм) и в воде (~4 нм для 0,1 моль/л **C67** и ~200 нм для 10^{-5} моль/л **C67**) и существование по крайней мере 4 их типов (круглые частицы разного размера, кристаллы, мелкие частицы размером 0,7 – 2 мкм).

Эффективность процесса мицеллярной экстракции ^{152}Eu и ^{241}Am подтверждает образование в основном мицелл минимального размера.

Ультразвуковая обработка и электрохимическое осаждение, позволяющие количественно выделить америций на мишени, могут быть в дальнейшем использованы в качестве методов реэкстракции радионуклидов из мицеллярной фазы.

Перспективным направлением дальнейших исследований можно считать изучение влияния акустических волн не только на разрушение экстрактов мицеллярного состояния, но и на возможную коагуляцию мицелл в экстракте для их более легкого микрофльтрационного разделения.

ГЛАВА 4 ВЫДЕЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ КАРБОНАТНО-ЩЕЛОЧНЫХ СРЕД С ПОМОЩЬЮ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ КАЛИКСАРЕНОВ

Данная глава посвящена изучению экстракционных характеристик функционализированных каликс- и тиакаликсаренов по отношению к трёхвалентным РЗЭ и актинидам, а также цезию при их извлечении из карбонатно-щелочных сред. Основные экспериментальные данные, представленные в этой главе, были опубликованы в работах [235 - 241].

4.1 Материалы и методы исследования

Каликсарены **1 - 9** (Рис. 4.2-1) и немакроциклические аналоги (*n*-гидроксифенилметиленисфосфонат, *n*-*трет*-бутифенол) были синтезированы в ИОХ НАН Украины (Киев). Методики синтеза этих каликсаренов и их немакроциклических аналогов приведены в работах [211, 223, 225, 242].

Тиакаликсарены **10 – 20** (Рис. 4.3-1) были синтезированы в ИОХ НАН Украины (Киев) по методикам, приведенным в работах [225, 243 - 246].

Пара-трет-бутил-тиакаликс[8]арен, изононилкаликс[8]арен и *пара-трет*-бутил-изононилкаликс[8]арен были синтезированы по известным методикам, приведённым в работах [235, 247 - 249], а соединения **21 – 31** – по методикам, опубликованным в работе [235].

Макроциклы **32 – 36, 39 и 40** были получены по литературным методикам [246, 249-252]

Синтез и выделение «смешанных» *трет*-бутил-изононил-каликс[8]аренов **БН N/M** (где N и M число *трет*-бутильных и изононильных заместителей, соответственно) проводили по методике из статьи [248].

Определение pH растворов проводили с помощью цифрового pH-метра HI-8314 производства фирмы Hanna Instruments с микроэлектродом I-1330В. Данный электрод позволяет осуществлять измерения непосредственно в микропробирках, используемых для экстракции. Калибровку pH-метра проводили согласно встроенной процедуре полуавтоматической калибровки прибора с применением стандартных буферных растворов (pH 4,01 и 6,86). Контрольное определение величины pH осуществляли при

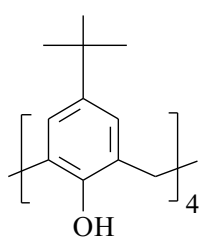
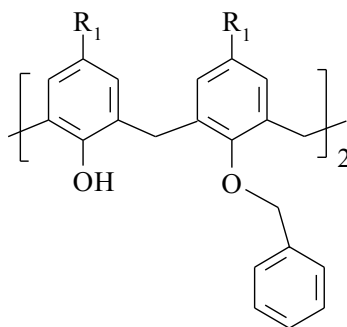
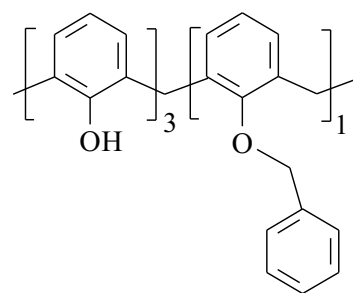
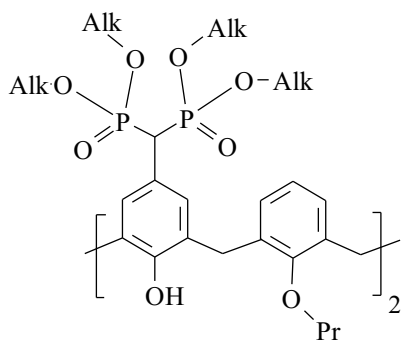
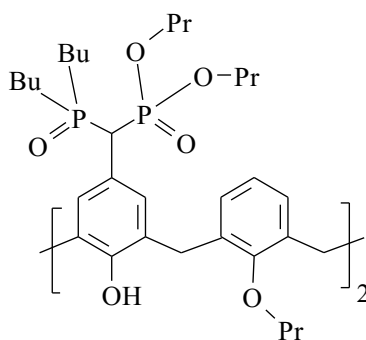
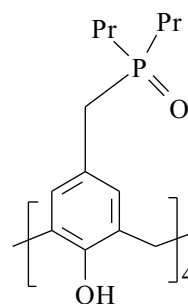
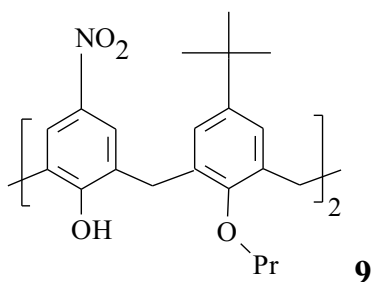
помощи двух других стандартных буферных растворов (рН 1,68 и 9,18). При этом показания прибора отличались от номинальных значений не более чем на $\pm 0,03$ ед. рН, что достаточно точно для данного исследования.

Коэффициенты распределения радионуклидов определяли следующим образом. В центрифужную полипропиленовую микропробирку объемом 1,5 мл помещали по 0,6 мл органической и водной фаз требуемого состава, вводили радиоизотопную метку и перемешивали при 20 – 22 °С в течение 10 мин, а затем разделяли фазы центрифугированием. Предварительные опыты показали, что этого времени достаточно для установления равновесия в системе. Водные фазы с заданной величиной рН готовили смешением растворов 1 моль/л NaHCO_3 и NaOH , что обеспечивало постоянство ионной силы растворов. Равновесное значение рН водной фазы определяли непосредственно в микропробирке, после чего отбирали по 0,4 мл каждой фазы для анализа. Содержание радионуклидов в обеих фазах определяли радиометрически по γ -излучению соответствующего изотопа. Закономерности экстракции были изучены на индикаторных количествах радиоизотопов ^{241}Am и ^{152}Eu в присутствии $\sim 10^{-5}$ моль/л стабильного европия, а также радиоизотопа ^{137}Cs в присутствии $\sim 10^{-5}$ моль/л стабильного цезия. Радиометрические измерения и расчёт коэффициентов распределения радионуклидов проводили так же, как это описано в Главе 3 (Раздел 3.1).

Размер частиц (числовое распределение) каликс[8]аренов (концентрации 0,005 – 0,01 моль/л) в растворе определяли методом динамического светорассеяния (ДРС) на приборе Malvern NanoZS в стеклянной кювете типа PCS 1115. Растворители – хлористый метилен и тетрахлорэтилен.

4.2 Экстракция актинидов и РЗЭ из карбонатно-щелочных сред с помощью полифенольных каликс[4]аренов

Различные гидроксикаликс[4]арены (Рис. 4.2-1) были изучены в качестве возможных экстрагентов РЗЭ и ТПЭ из карбонатно-щелочных сред. Основные экспериментальные данные для этих соединений были опубликованы в статье [253]. Два из них (**5**, **6**) – каликсарен-дифосфонаты под названиями **С84** и **С86** уже были изучены в качестве экстрагентов РЗЭ и ТПЭ из азотнокислых сред и комплексонов для катионов европия и уранила (раздел 2.3.3 Гл. 2 и раздел 3.1.2 Гл. 3).

**1****2** – $R_1 = t\text{-Bu}$ **3** – $R_1 = \text{H}$ **4****5** – $\text{Alk} = \text{Pr}$ (C84)**6** – $\text{Alk} = \text{Bu}$ (C86)**7****8****9**Рисунок 4.2-1 – Структурные формулы полифенольных каликс[4]аренов **1 - 9**

Основные результаты экстракции

Для изучения экстракционной способности соединений **1 – 9** в карбонатно-щелочных средах использовались растворы 0,01 моль/л каликсаренов в *m*-НБТФ. Диапазон pH водных растворов составлял 9,8 – 13,5 (1 моль/л $\text{NaHCO}_3 + \text{NaOH}$).

Простейшим из представленных полифенольных экстрагентов является соединение **1**. Оно показало невысокую растворимость (максимальное значение не превышало 0,008 моль/л), низкие коэффициенты распределения (максимальное значение D_{Am} составляет всего 0,38) и отсутствие выраженной селективности ($\beta_{\text{Am/Eu}} = 1,1$), однако одновременно с этим для данного соединения был отмечен выраженный

кооперативный эффект (9,5) по сравнению с монофенольным аналогом - *трет*-бутилфенолом.

Соединения **2** и **3**, а также соединение **8** с группами $-P(O)Pr_2$ в верхнем ободе не проявили никаких существенных экстракционных свойств: значения D_{Am} и D_{Eu} были менее 0,01 во всём изучаемом интервале $pH = 9,8 - 13,2$.

Несколько лучше каликс[4]арен **9** с двумя нитрогруппами в верхнем ободе и частичной заменой гидроксильных групп на пропоксильные в нижнем ободе: максимум экстракции по сравнению в привычной для таких соединений областью $pH\ 12,5 - 12,9$ смещён с более кислую область, начинаясь уже с 12,2, а фактор разделения Am/Eu составил 2,5. Однако в целом коэффициенты распределения крайне низкие: максимальное значение D_{Am} составляет всего 0,07, что также делает данный каликсарен неперспективным с точки зрения промышленной экстракции.

Несмотря на то, что введение в молекулу каликсарена N-донорных групп представляло интерес с практической точки зрения, так как предполагалось, что это позволит повысить эффективность и селективность по отношению к радионуклидам, экспериментальные данные показали, что стерические затруднения, вызванные введением в молекулу каликсарена сразу двух объёмных заместителей (соединения **2** и **3**), приводят к низкой экстракционной эффективности. Только соединение **4** – аналог каликсаренов **2** и **3** с одним пиридиновым заместителем - проявило невысокую предельную растворимость ($\geq 0,01$ моль/л) в *м*-НБТФ и только оно оказалось способным хоть в какой-то мере экстрагировать америций и европий, хотя максимальное значение D_{Am} составляет всего 0,45 (Рис. 4.2-2). При этом обеспечивается извлечение $Am(III)$ и $Eu(III)$ в диапазоне $pH\ 12,6 - 12,9$ с $\beta_{Am/Eu} = 3,0$, что приближает каликсарен **4** по эффективности разделения к описанному в литературе 5-алкилбензил-диэтаноламину (ДЭАФ) в тех же условиях (3,5).

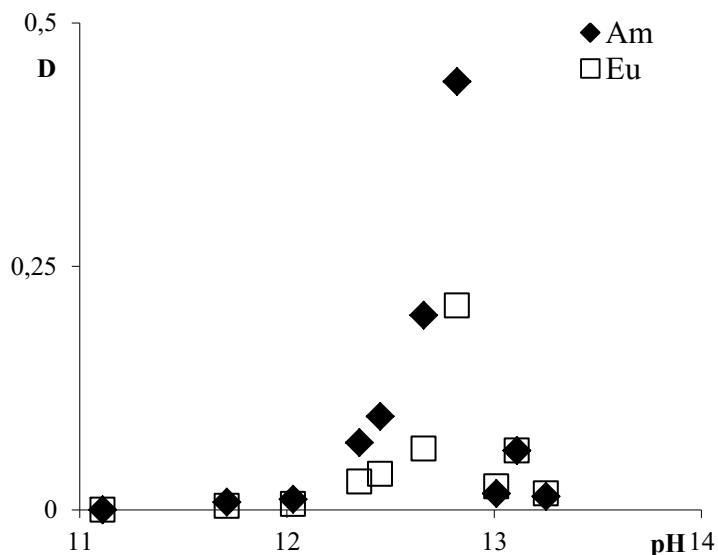


Рисунок 4.2-2 – Экстракция ^{241}Am (в присутствии стаб. Eu) и ^{152}Eu из карбонатно-щелочных сред (0,5 моль/л Na_2CO_3 + NaOH для корректировки pH) 0,01 моль/л раствором соединения **4**

Фосфорилированные гидроксикаликс[4]арены **5 - 7** выгодно отличаются хорошей растворимостью в *м*-НБТФ. Изученные в качестве потенциальных экстрагентов радионуклидов из азотнокислых сред, дифосфонаты **5** и **6** способны извлекать ^{241}Am и ^{152}Eu и из карбонатно-щелочных растворов. (Рис. 4.2-3 – 4.2-4).

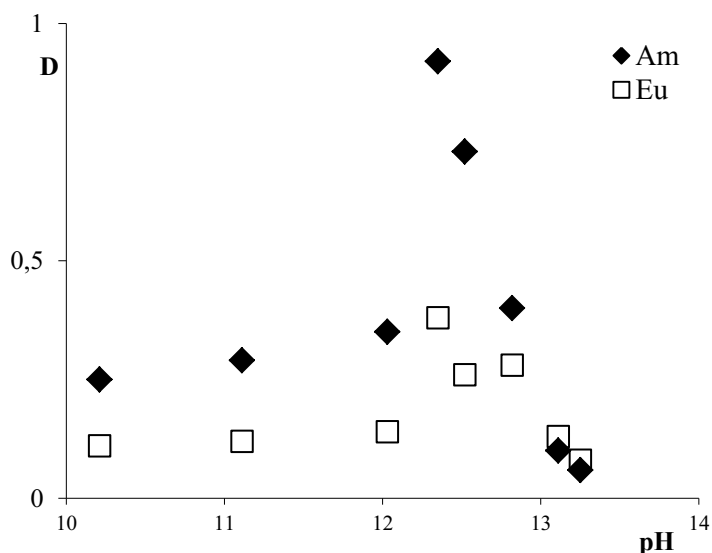


Рисунок 4.2-3 – Экстракция ^{241}Am (в присутствии стаб. Eu) и ^{152}Eu из карбонатно-щелочных сред (0,5 моль/л Na_2CO_3 + NaOH для корректировки pH) 0,01 моль/л раствором соединения **5 (C84)**

Максимумы экстракции ^{241}Am и ^{152}Eu для каликсарена **5** несколько различаются: максимум экстракции ^{241}Am и лежит в области pH 12,0 – 12,8, а для ^{152}Eu он более широкий и сдвинут в более щелочную область. Это различие позволяет разделять америций и европий в области pH ~12,5 (максимальный $\beta_{\text{Am/Eu}} = 2,5$), хотя сами значения D при этом ≤ 1 .

Рабочим диапазоном pH для каликсарена **6** (Рис. 4.2-4) является 12,1 – 12,8. В области максимума извлечения радионуклидов (pH = 12,5) $\beta_{\text{Am/Eu}} = 3,0$, но значения $D_{\text{Am}} \sim 0,6$.

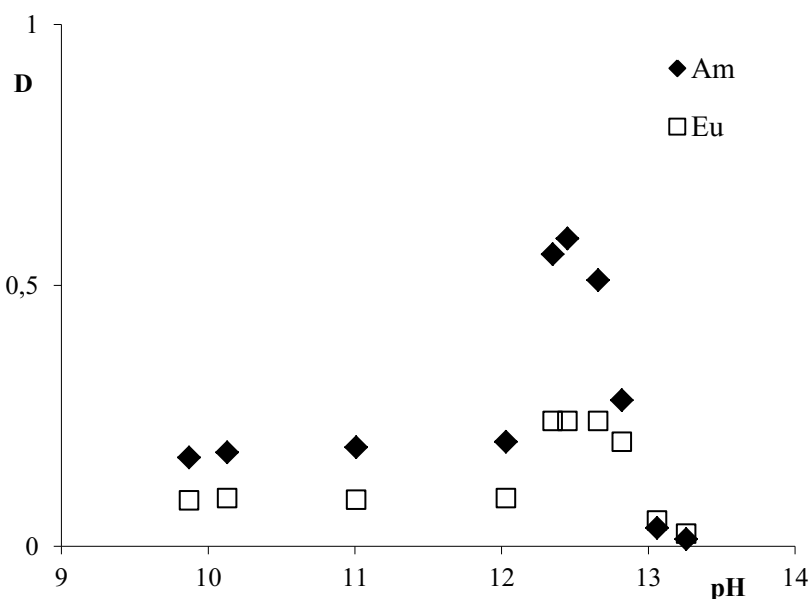


Рисунок 4.2-4 - Экстракция ^{241}Am (в присутствии стаб. Eu) и ^{152}Eu из карбонатно-щелочных сред (0,5 моль/л Na_2CO_3 + NaOH для корректировки pH) 0,01 моль/л раствором соединения **6** (C86)

Наилучшие экстракционные свойства были выявлены у каликсарена **7**, где фосфонатные группы частично заменены на фосфиноксидные. В области pH 12,6 – 12,8 он извлекает америций и европий эффективнее своих аналогов ($D_{\text{Am}} = 2,0$). При этом $\beta_{\text{Am/Eu}} = 1,2$.

Для дифосфонатов **5** - **7** отмечен значительный кооперативный эффект: 9 для **6** < 13,5 для **5** < 30 для **7**, соответственно, по сравнению с монодентатным аналогом - *n*-гидроксифенилметилendifосфонатом.

Анализ логарифмических зависимостей коэффициентов распределения америция и европия от концентрации лиганда (Табл. 4.2-1) показывает, что данные каликсарены в

большинстве своём образуют с катионами металлов моносольваты ML. Исключение составляет **7**, для которого тангенс угла наклона равен 1,50 в случае америция и 1,51 – в случае европия, что свидетельствует об образовании смеси моно- и дисольватов ML + ML₂.

Таблица 4.2-1 – Уравнения зависимости коэффициентов распределения ²⁴¹Am и ¹⁵²Eu от концентрации экстрагента C_L: кажущиеся сольватные числа и состав образующихся сольватов

L	M	k (R²)	M:L
1	Am	1,03 (0,97)	ML
	Eu	1,03 (0,99)	
4	Am	0,92 (0,99)	ML
	Eu	0,94 (0,99)	
5	Am	1,02 (0,99)	ML
	Eu	0,92 (0,97)	
6	Am	0,98 (0,99)	ML
	Eu	0,95 (0,99)	
7	Am	1,50 (0,99)	ML + ML ₂
	Eu	1,51 (0,99)	

Заключение к разделу

Полученные экспериментальные данные показывают, что на экстракционную способность гидроксикаликс[4]аренов в карбонатно-щелочных средах оказывают определяющее влияние их структурные особенности. Функционализация гидроксикаликс[4]аренов позволяет незначительно повысить селективность данных соединений по отношению к америцию в паре Am/Eu, однако все они уступают ДЭАФ по экстракционной эффективности. Три из девяти гидроксикаликс[4]аренов оказались вообще непригодными для дальнейших исследований по причине чрезвычайно низкой ($D \leq 0,01$) во всём рабочем интервале pH. Гидроксикаликс[4]арены с фосфонатными группами (**5** и **6**), экстрагирующие радионуклиды из карбонатно-щелочных и азотнокислых сред, эффективнее работают в кислой среде, но их селективность по отношению к америцию в паре Am/Eu выше в карбонатно-щелочной среде. Соединение

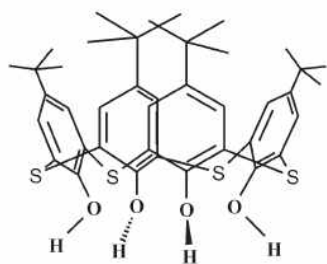
5 обеспечивает наилучшее извлечение ^{241}Am в диапазоне pH 12,03 ÷ 12,82, тогда как нижняя граница рабочего интервала pH для ^{152}Eu составляет 13,10. Именно это обстоятельство позволяет достигать заметных величин фактора разделения ($\beta_{\text{max}}(\text{Am}/\text{Eu}) = 2,8$) в области pH ~ 13; при этом значения коэффициентов распределения металлов не превышают 1. Так как полученные для данного соединения кажущиеся сольватные числа соответствуют образованию моносольватов с америцием и европием в органической фазе, для данного соединения можно говорить о низкой эффективности экстракции вместе с достаточно выраженной селективностью к ^{241}Am .

Аналогичные данные получены и для структурно близкого к каликсарену **5** каликсарен-дифосфоната **6** с бутильными радикалами у атома фосфора: коэффициенты распределения радионуклидов, как и в случае соединения **5**, сравнительно низки ($D < 1$), наибольшее значение фактора разделения Am/Eu зафиксировано в области пиковых точек зависимости от pH и составляет 2,5. Таким образом, оба эти соединения в карбонатно-щелочной среде характеризуются незначительной эффективностью извлечения радионуклидов наряду со сравнительно заметной селективностью к ^{241}Am .

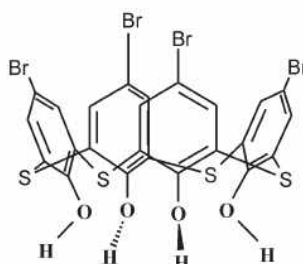
4.3 Экстракция радионуклидов из карбонатно-щелочных сред с помощью тиакаликс[4]аренов

Различные тиакаликс[4]арены (Рис. 4.3-1) также были изучены в качестве возможных экстрагентов РЗЭ и ТПЭ из карбонатно-щелочных сред. Основные экспериментальные данные для этих соединений были опубликованы в статье [235].

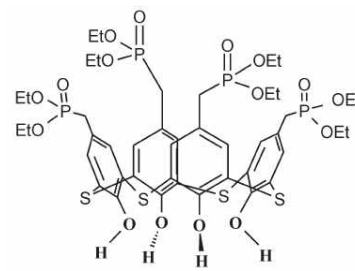
Переход от каликсаренов к тиакаликсаренам, в которых бензольные кольца соединены атомами серы – выраженными донорами электронов - предполагал, как и в случае применения в азотнокислых средах, что экстракционная способность новых соединений за счёт такой замены может возрасти. Однако основной проблемой применения замещённых каликсаренов в экстракции оказалась их низкая растворимость в органических разбавителях, применяемых в промышленных процессах. Замена *трет*-бутильных групп в верхнем ободе или частичное алкилирование фенольных групп в нижнем ободе обычно приводят к повышению липофильности исходных каликсаренов. Поэтому для первоначальных исследований были синтезированы 11 новых различных тиакаликс[4]аренов.



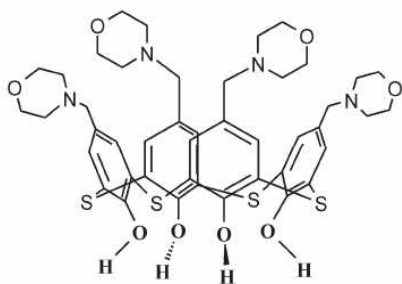
10



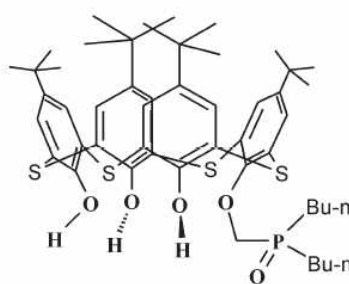
11



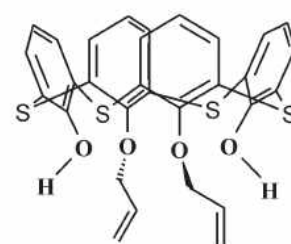
12



13



14



15

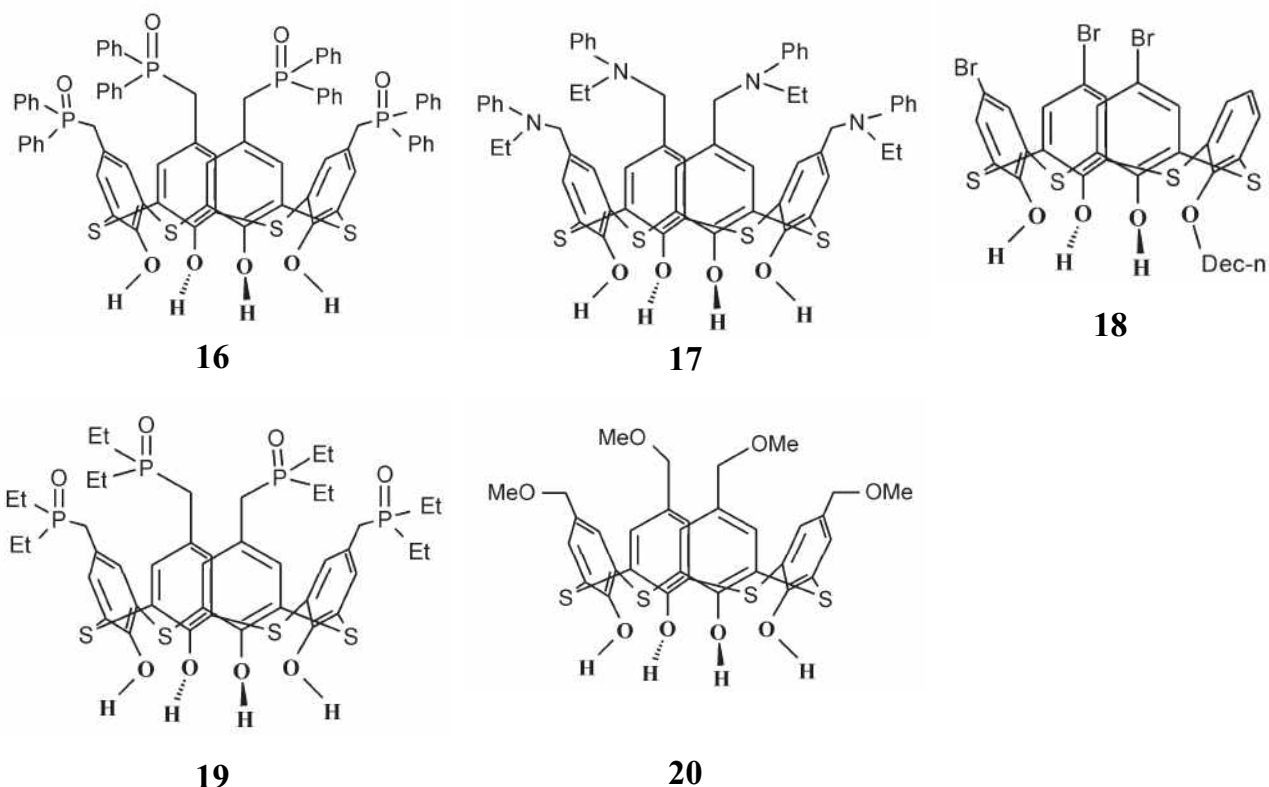


Рисунок 4.3-1– Структурные формулы изученных тиакаликс[4]аренов **10 - 20**

К сожалению, функционализация каликсаренов не во всех случаях способствовала повышению растворимости в *m*-НБТФ:

- у 4 соединений (**12**, **13**, **16** и **17**) растворимость в результате проведённых структурных изменений выросла и составила свыше 0,03 моль/л,
- у 1 (соединение **10**) – незначительно повысилась ($\sim 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л),
- у 3 соединений (**18 - 20**) – осталась на уровне 10^{-4} моль/л.

При этом 2 из 4 хорошо растворимых каликсаренов (**16**, **17**) оказались непригодны для проведения экстракции радионуклидов из карбонатно-щелочных сред, так как были склонны к образованию осадка при контакте со щелочными растворами.

Таким образом, для изучения экстракционных свойств были выбраны 4 тетрагидрокситиакаликс[4]арена (**10 - 13**), а также три- и дигидрокситиакаликс[4]арены (**14**, **15**).

Основные результаты экстракции

Все соединения экстрагируют ^{152}Eu менее эффективно, чем ^{241}Am .

Среди тетрагидрокситиакаликс[4]аренов наибольшей экстракционной способностью обладает соединение **10** (Рис. 4.3-2).

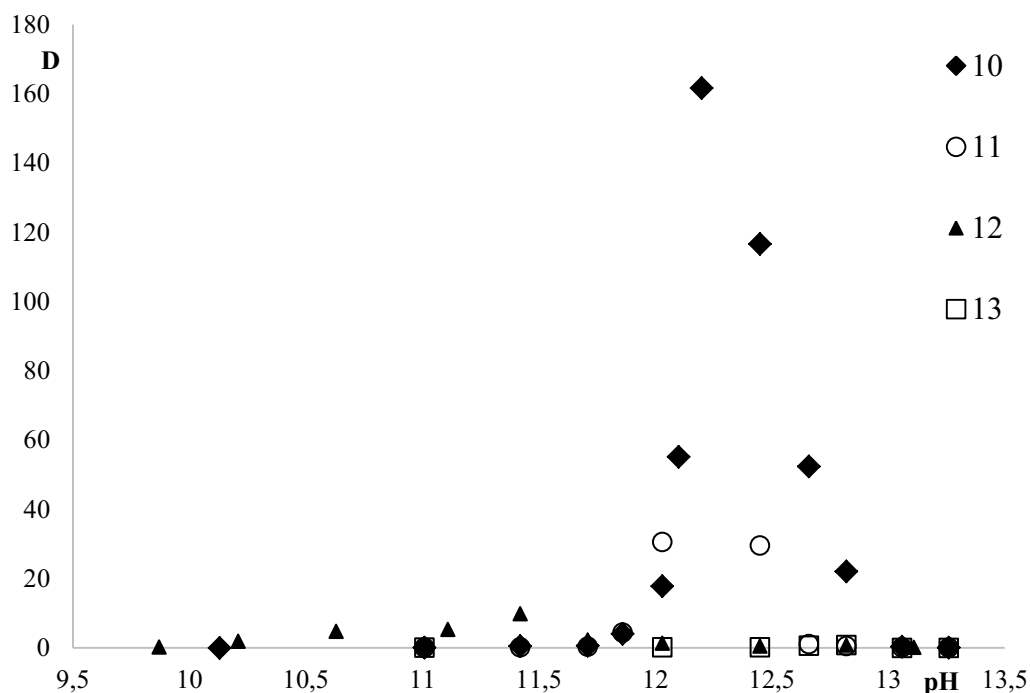


Рисунок 4.3-2 – Экстракция ^{241}Am (в присутствии 10^{-5} моль/л стаб. Eu) растворами соединений **10** ($2 \cdot 10^{-4}$ моль/л), **11**, **13** (0,001 моль/л) и **12** (0,01 моль/л)

Несмотря на невысокую растворимость каликсарена **10** в *m*-НБТФ ($\leq 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л), максимальные значения коэффициентов D_{Am} составили свыше 100, а D_{Eu} – около 50. При этом рабочий интервал pH экстракции америция лежит в области 12,3 – 12,6, а европия – в области 12,5 – 12,8. Максимальное значение фактора разделения $\beta_{\text{Am/Eu}}$ составило 18.

Замена *трет*-бутильных радикалов на атомы брома в соединении **11** привела к тому, что эффективность экстракции радионуклидов понизилась, но селективность по отношению к америцию существенно возросла. Так, максимальные значения коэффициентов распределения D_{Eu} не превышают 10, а D_{Am} – нескольких десятков, но максимальное значение фактора разделения $\beta_{\text{Am/Eu}} = 30$.

Значительно выросла по сравнению с описанными соединениями растворимость у каликсарена **12**, в котором *трет*-бутильные радикалы замещены метилendifосфонатными, однако эффективность экстракции не так высока, как для соединения **10**: значения $D < 10$. Область максимальной экстракции существенно

сдвинулась в сторону кислой среды и составила 10,6 – 11,6 для америция и 11,9 – 12,9 – для европия. Фактор разделения $\beta_{Am/Eu} = 20$.

Последний из изученных тетрагидрокситиакаликс[4]аренов – соединение **13** с морфолиновыми заместителями в верхнем ободе – демонстрирует самую низкую экстракционную способность: $D < 1$, а максимальное значение фактора разделения $\beta_{Am/Eu}$ снизилось по сравнению с соединением **12** на порядок.

Таким образом, для изученных тетрагидрокситиакаликс[4]аренов экстракционная эффективность убывает в ряду: **10** > **11** > **12** > **13**, а селективность по отношению к америцию – в ряду **11** > **12** > **10** > **13**.

Состав сольватов для данных соединений был получен методом сдвига равновесия. Основные данные приведены в Табл. 4.3-1.

Таблица 4.3-1 – Анализ логарифмических зависимостей коэффициентов распределения ^{241}Am и ^{152}Eu от концентрации каликсарена

L	pH	M	$k (R^2)$	M:L
10	12,1	Am	2,11 (0,99)	Преимущественно ML_2
		Eu	2,72 (0,99)	Преимущественно ML_3
11	11,9	Am	3,18 (0,99)	Преимущественно ML_3
		Eu	2,71 (0,99)	
12	11,4	Am	1,28 (0,99)	$\text{ML} + \text{ML}_2$
		Eu	1,47 (0,99)	
13	12,7	Am	1,72 (0,99)	ML_2
		Eu	1,99 (0,99)	

Данные, приведенные в Табл. 4.3-1, свидетельствуют о некотором различии в структуре экстрагируемых сольватов: для всех изученных соединений, кроме каликсарена **11**, значения кажущихся сольватных чисел при извлечении ^{152}Eu несколько выше, чем в случае сольватов америция. В целом ^{241}Am и ^{152}Eu изученные каликсарены склонны экстрагировать в м-НБТФ в виде ди- и трисольватов. Некоторое исключение представляет соединение **12** с метилendifосфонатными радикалами, экстрагирующее оба радионуклида в виде смеси моно- и дисольватов.

Три- и дигидрокситиакаликс[4]арены **14** и **15** обладают невысокой экстракционной способностью: значения коэффициентов распределения ^{241}Am и ^{152}Eu не превышают нескольких единиц (Рис. 4.3-3), хотя максимум экстракции ^{241}Am у соединения **15** более выражен ($D = 1,53$), чем у соединения **14** ($D = 0,68$).

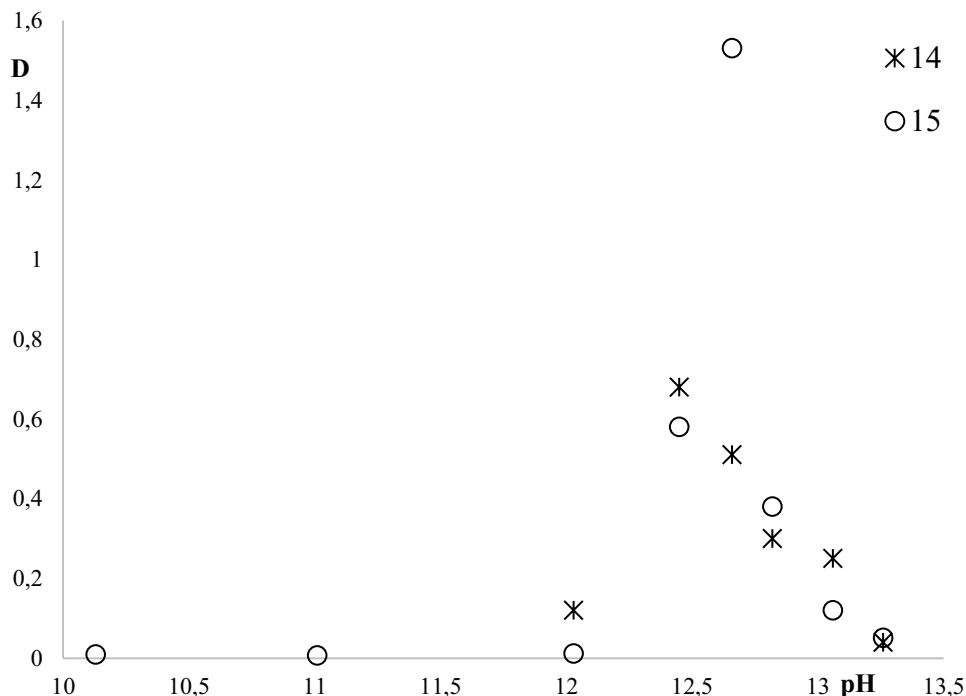


Рисунок 4.3-3 – Экстракция ^{241}Am (в присутствии 10^{-5} моль/л стаб. Eu) и ^{152}Eu растворами соединений **14** (0,005 моль/л) и **15** (0,01 моль/л)

Оба эти соединения проявляют невысокую экстракционную способность, мало отличающуюся от экстракционной способности замещённых по верхнему ободу аналогов **12** и **13**. Однако функционализация привела к тому, что дизамещённый тиакаликс[4]арен **15** в несколько раз более растворим в *м*-НБТФ, чем монозамещённое соединение **14**. Селективность у этих соединений также невысокая, практически одинаковая для обоих каликсаренов: $\beta_{\text{Am/Eu}} = 5 - 6$.

Соединение **15** (дизамещённое по нижнему ободу) обладает большей растворимостью в *м*-НБТФ, чем однозамещённый каликсарен **14**.

Для данных соединений также были получены данные по составу сольватов (Табл. 4.3-2).

Таблица 4.3-2 – Анализ логарифмических зависимостей коэффициентов распределения ^{241}Am и ^{152}Eu от концентрации каликсарена

L	pH	M	$k (R^2)$	M:L
14	12,5	Am	0,87 (0,99)	Преимущественно M_2L
		Eu	0,60 (0,99)	
15	12,7	Am	0,69 (0,98)	Преимущественно M_2L
		Eu	0,47 (0,99)	

Как показывают значения кажущихся сольватных чисел с ^{241}Am и ^{152}Eu , полученные для три- и дигидрокситиакаликс[4]аренов **14** и **15**, в органической фазе можно предполагать преимущественное образование полусольватов.

Таким образом, среди исследованных тиакаликс[4]аренов удалось обнаружить соединения, эффективно извлекающие из щелочных сред ^{241}Am при концентрации экстрагента всего 0,001 моль/л. По результатам эксперимента была составлена общая диаграмма экстракционной способности изученных соединений **10** – **15** (Рис. 4.3-4).

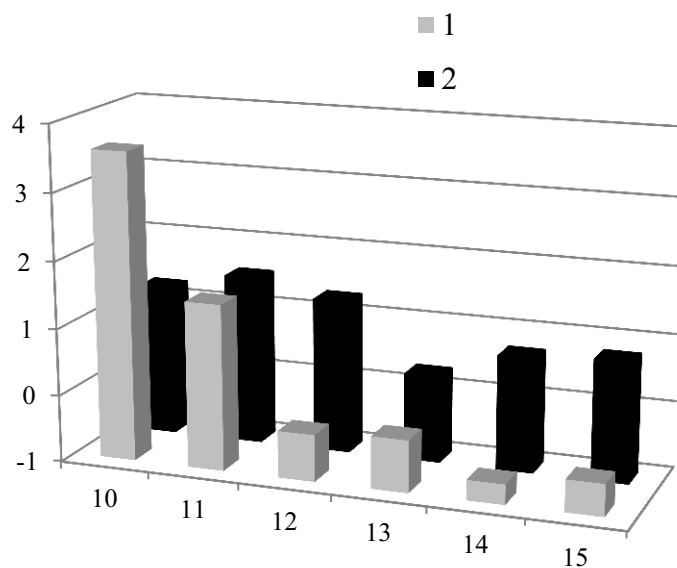


Рисунок 4.3-4 - Экстракция ^{241}Am (в присутствии стаб. Eu) из карбонатно-щелочных сред растворами 0,001 моль/л тиакаликс[4]аренов **10** – **15**: 1 – $\lg D_{\max}(\text{Am})$, 2 – $\lg \beta(\text{Am/Eu})$

Заключение к разделу

Для большинства изученных тиакаликс[4]аренов область максимальной экстракции америция лежит в интервале рН 12,0 – 13,5, что позволяет использовать их для выделения радионуклидов из щелочных ВАО.

Функционализация исходного тиакаликс[4]арена заменой *трет*-бутильного радикала повышает растворимость полученных соединений в *м*-НБТФ, но снижает эффективность экстракции и селективность по отношению к америцию. Аналогичные изменения происходят при частичном алкилировании гидроксильных групп в нижнем ободе тиакаликс[4]арена.

По результатам экстракции из всех производных для дальнейших исследований был выбран *п-трет*-бутилтиакаликс[4]арен **10**, демонстрирующий наибольшие значения коэффициентов распределения ^{241}Am и обладающий умеренной селективностью по отношению к америцию. Свойства данного соединения были изучены более подробно и опубликованы в работах [236, 239, 254, 255]. Ниже представлены основные экспериментальные данные, полученные в ходе проведённых исследований.

п-трет-бутилтиакаликс[4]арен (ТКА)*

* Здесь и далее *п-трет*-бутилтиакаликс[4]арен **10** называется **ТКА** в соответствии с названием, принятым для него в публикациях.

Влияние разбавителя на эффективность экстракции

Результаты исследования зависимости эффективности экстракции ^{241}Am и ^{152}Eu от рН водной фазы и от концентрации экстрагента в *м*-НБТФ представлены на Рис. 4.3-5 и 4.3-6.

Предварительные эксперименты показали, что, несмотря на невысокую растворимость в *м*-НБТФ ($\sim 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л), даже такой концентрации каликсарена **ТКА** достаточно для эффективного извлечения америция и европия из карбонатно-щелочных растворов.

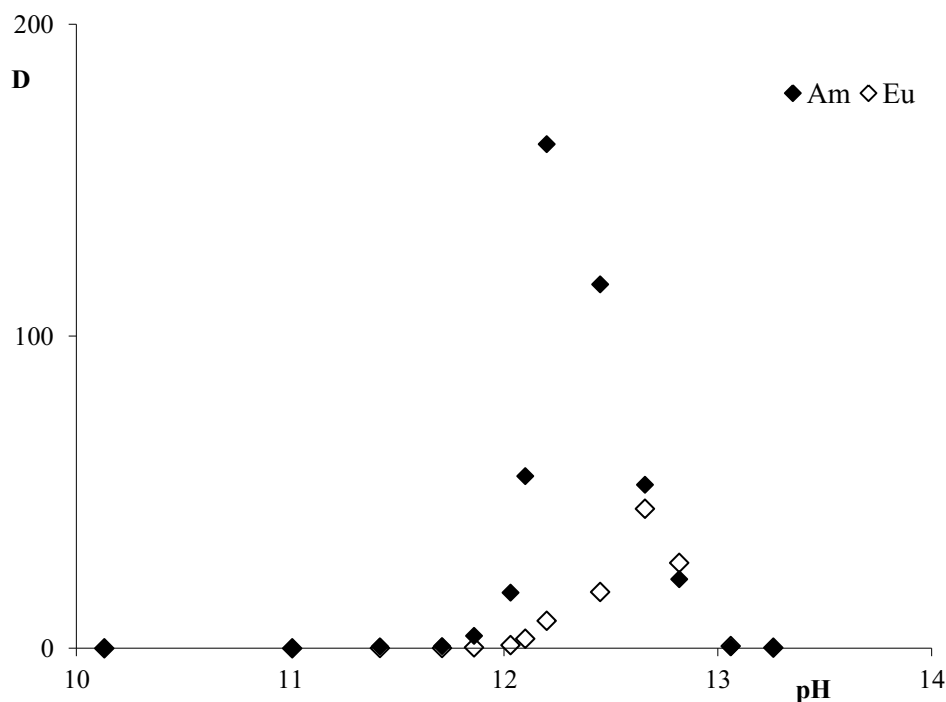


Рисунок 4.3-5 – Экстракция ^{241}Am и ^{152}Eu из карбонатно-щелочных сред (0,5 моль/л $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$ для корректировки pH) $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствором **ТКА** в *m*-НБТФ

Как показано на Рис. 4.3-5, для каждого из радионуклидов можно выделить свои рабочие интервалы pH: для ^{241}Am $12,13 \div 12,56$, а для ^{152}Eu $12,51 \div 12,85$. Таким образом, в экстракционной системе есть области pH, где значения фактора разделения $\beta_{\text{Am/Eu}}$ достаточно высоки. Максимальное значение составляет 18,4.

Анализ логарифмических зависимостей коэффициентов распределения ^{241}Am и ^{152}Eu от концентрации **ТКА** позволяет предположить, что в органической фазе происходит образование сольватов состава $\text{Am} : \text{L} = 1 : 2$ ($k = 2,1$) и $\text{Eu} : \text{L} = 1 : (2 \div 3)$ ($k = 2,72$).

Особенностью изучаемой экстракционной системы является сильное влияние разбавителя на эффективность и селективность экстракции **ТКА**, что, по всей видимости, обусловлено процессами взаимодействия тиакаликсарена с разбавителем по типу «гость – хозяин» и/или изменением степени агрегации экстрагента в разных разбавителях. Данное свойство – существенное преимущество экстракционной системы на основе **ТКА**, поскольку открывается возможность изменения её эффективности и селективности путём подбора соответствующего разбавителя. Была проверена экстракционная способность данного тиакаликс[4]арена в нескольких разбавителях и

показано, что в одинаковых условиях коэффициенты распределения ^{241}Am изменяются от 104 до 0,07, а коэффициенты разделения $\beta_{\text{Am/Eu}}$ – от 43 до 6,5.

Так, на Рис. 4.3-6 представлены данные экстракции ^{241}Am и ^{152}Eu из карбонатно-щелочных сред $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствором **ТКА** в тетрахлорэтилене.

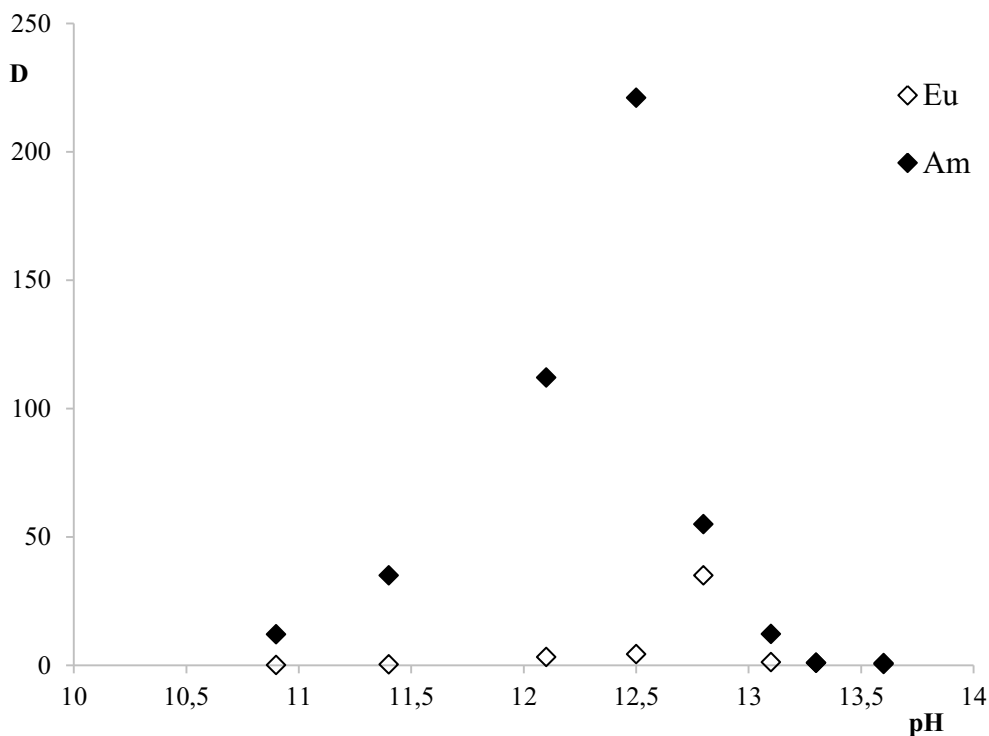


Рисунок 4.3-6 – Экстракция ^{241}Am (10^{-8} моль/л) и ^{152}Eu (10^{-6} моль/л) из карбонатно-щелочных сред ($0,5$ моль/л $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$ для корректировки pH) $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствором **ТКА** в тетрахлорэтилене

Сравнение с экстракционными данными, полученными в *м*-НБТФ, показывает, что в тетрахлорэтилене значения коэффициентов распределения несколько выше. При этом области pH, отвечающие максимальной экстракции, лежат в том же интервале значений. Максимальный коэффициент разделения $\beta_{\text{Am/Eu}}$ в тетрахлорэтилене равнее ~55, что в три раза выше значения, полученного в *м*-НБТФ.

Анализ состава сольватов, образующихся при экстракции америция и европия раствором **ТКА** в тетрахлорэтилене (Рис. 4.3-7), показывает, что с обоими элементами в органической фазе происходит образование моносольватов ML.

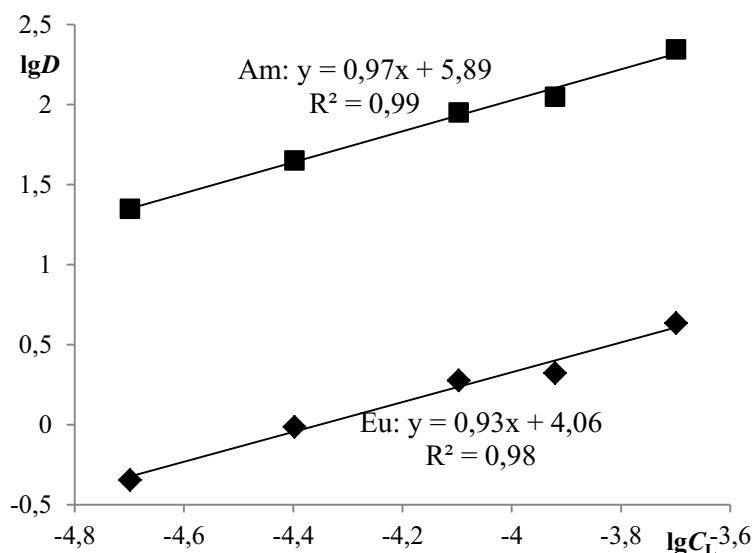


Рисунок 4.3-7 – Экстракция ^{241}Am и ^{152}Eu из карбонатно-щелочных сред (0,5 моль/л $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$ для корректировки pH) $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствором ТКА в тетрахлорэтилене (pH = 12,5)

Кинетика экстракции европия и америция

Изучение кинетики экстракции европия и америция с помощью ТКА проводилось в сравнении со свойствами олигомера ЯРБ (Рис. 4.3-8), о котором известно, что при pH = 13 $D_{\text{Am}} \sim 100$, и это – наилучший результат для изучавшихся в качестве экстрагентов РЗЭ и ТПЭ олигомеров алкилфенолов [256].

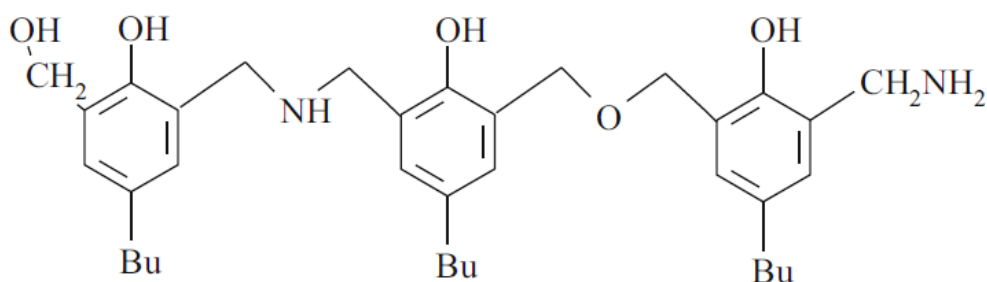


Рисунок 4.3-8– Азотсодержащий алкилфенольный олигомер ЯРБ

Кинетику экстракции изучали реакторным методом и методом диффузионных ячеек с перемешиванием [257]. Эксперимент, проводившийся реакторным методом (с эмульгированием фаз), осуществлялся с остановками на 1, 2, 3 и т. д. минуты без центрифугирования. Соотношение объемов фаз составляло 1:1. Таким образом были

определены динамические коэффициенты распределения. Объём диффузионных ячеек составлял 20 см^3 . Отбор проб из каждой фазы обычно приводит к возникновению ошибок порядка 20% в определении коэффициентов массопереноса. Чтобы снизить эти значения, в эксперименте были использованы радионуклиды америция и европия ^{241}Am и ^{152}Eu . Это позволило проводить непрерывное измерение содержания элементов в фазах по их γ -излучению. Коэффициенты массопереноса рассчитывались стандартным методом – по результатам анализа уравнения $-\ln(1 - E_d) \text{ vs } (a_i \times t)$, где E_d – степень достижения равновесия в системе, обычно равная отношению концентрации переносимого элемента в фазе в момент времени t и после достижения состояния равновесия, a_i – удельная межфазная поверхность, t – продолжительность процесса. Если зависимость линейна в стационарных условиях, коэффициент массопереноса – величина постоянная и равная значению угла наклона прямой.

В качестве первого шага была изучена кинетика экстракции европия раствором **ТКА** в тетрахлорэтилене и растворе ЯРБ в толуоле реакторным методом. Несмотря на некоторые недостатки этого метода, связанные с отсутствием информации о конкретной межфазной поверхности, данные позволяют сделать некоторые выводы: если скорость достижения равновесия при эмульгировании составляет менее 2 – 3 мин, процесс экстракции протекает в диффузионно-контролируемом режиме и применение метода диффузионных ячеек с перемешиванием не подходит, потому что это не позволяет измерить константу скорости межфазных химических процессов. Более того, экспериментальные данные, полученные реакторным методом, позволяют выбрать продолжительность экстракции, необходимую для достижения равновесия.

Полученные реакторным методом данные для **ТКА** показали, что достижение равновесия в системе на его основе при $\text{pH} = 13,4$ происходит значительно медленнее, чем в случае использования ЯРБ – в течение получаса, однако проведение процесса экстракции при более низком значении pH водной фазы (12,8) способствует увеличению скорости достижения равновесия: она увеличивается в три раза для **ТКА**, в то время как для ЯРБ изменение pH ведёт к увеличению скорости всего в 2 раза.

Метод диффузионных ячеек с перемешиванием основан на исследовании массопереноса при перемешивании каждой фазы. Перенос вещества реализуется за счет конвективной диффузии. Тем не менее, перемешивание не настолько интенсивное, чтобы нарушить фиксированную границу раздела фаз. Исследования кинетики европия

и америция из карбонатных растворов ЯРБ в толуоле и **ТКА** в тетрахлорэтилене проводили при постоянной скорости перемешивания (100 об/мин) и постоянной удельной поверхности ($0,26 \text{ см}^{-1}$). Дальнейшее увеличение скорости перемешивания приводило к эмульгированию. На Рис. 4.3-9 показана зависимость коэффициентов массопереноса от концентрации карбонат-ионов в водной фазе.

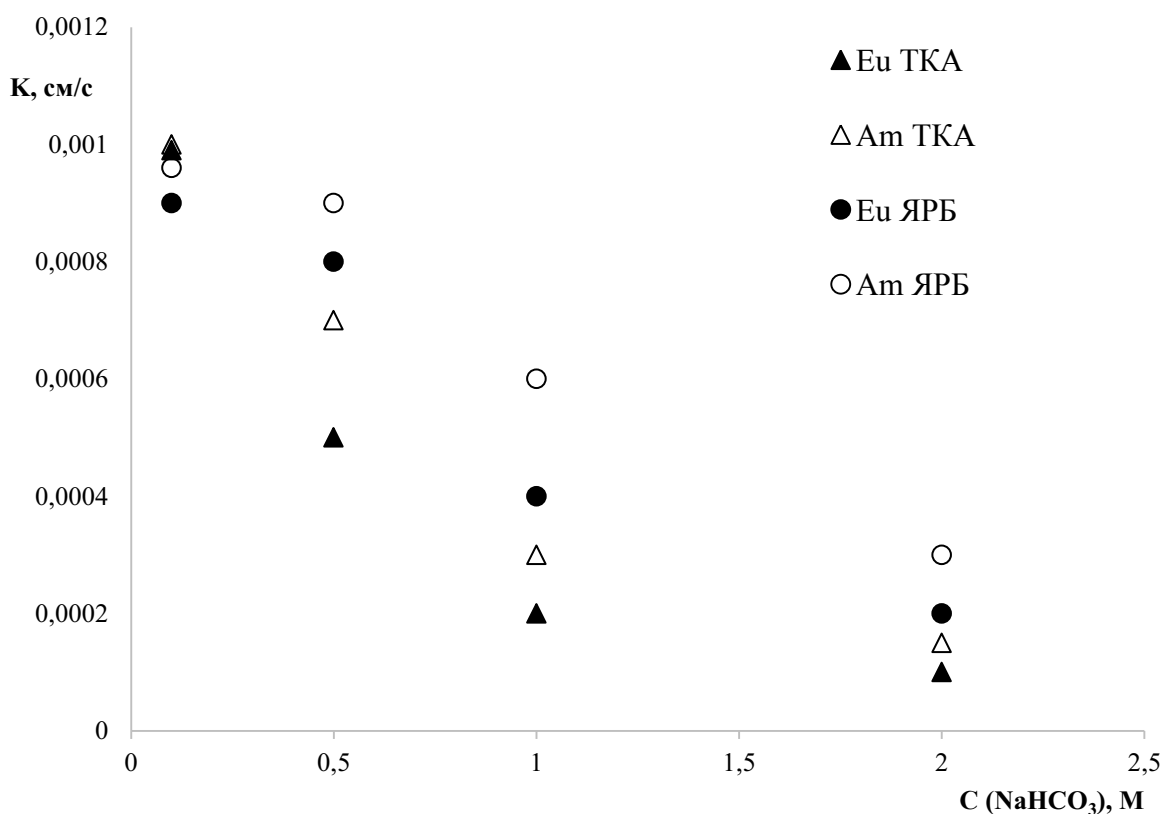


Рисунок 4.3-9 – Зависимость коэффициентов массопереноса Am и Eu при их экстракции 0,1 моль/л раствором ЯРБ в толуоле ($\text{pH} = 13,1$) и $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствором **ТКА** в тетрахлорэтилене ($\text{pH} = 12,5$)

Как показывают данные, для всех исследованных двухфазных систем скорость извлечения снижается с увеличением концентрации карбонат-ионов. В целом, ЯРБ извлекает америций и европий быстрее, чем **ТКА**, и в то же время америций извлекается обоими экстрагентами быстрее, чем европий.

Скорость извлечения в диффузионной ячейке с перемешиванием оказалась выше по сравнению с ожидаемой, исходя из данных, полученных реакторным методом: в последнем случае удельная площадь межфазной поверхности равна нескольким тысячам см^{-1} . Следовательно, значения коэффициентов массопереноса эмульсии в диффузионной ячейке должны быть ниже 10^{-4} см/с на момент достижения равновесия

(30 мин). Это можно объяснить, например, разрушением коллоидных частиц в водной фазе или, наоборот, образованием органических мицелл, что часто сопровождает процесс экстракции с использованием каликсаренов [247]. В целом можно сделать вывод, что полученные кинетические данные позволяют оптимизировать концентрационные и временные параметры разделения.

Экстракция урана и трансурановых элементов

Дальнейшее изучение экстракционных свойств **ТКА** было связано с ураном и трансурановыми элементами (Np, Pu, Am, Cm).

Содержание урана, нептуния и плутония определяли по люминесценции активированных актинидами кристаллофосфоров [258]. Этот метод очень удобен для анализа щелочных сред, поскольку значительные количества натрия не влияют на сигнал люминесценции.

Коэффициенты распределения рассчитывались по соотношению удельных активностей радионуклида в органической и водной фазах, соответственно.

Плутоний с целью его дальнейшего извлечения восстанавливался до формы Pu (III) с помощью 0,1 моль/л раствора хлорида гидроксилamina по стандартной методике [259] в 0,5 моль/л HNO_3 при кипячении смеси на водяной бане в течение одного часа. Затем 0,02 мл этого раствора добавляли к 1 мл 1 моль/л раствора $\text{NaHCO}_3 + \text{NaOH}$ с $\text{pH} = 9,8$. После перемешивания полученного раствора аликвоту 0,02 мл добавляли к 1 мл рабочего раствора с заданным pH . После этого смесь снова перемешивали и измеряли равновесное значение pH . Органическую фазу в случае экстракции Pu (III) также предварительно обрабатывали раствором хлорида гидроксилamina.

На Рис. 4.3-10 представлены результаты экстракции европия и актинидов раствором **ТКА** в тетрахлорэтилене.

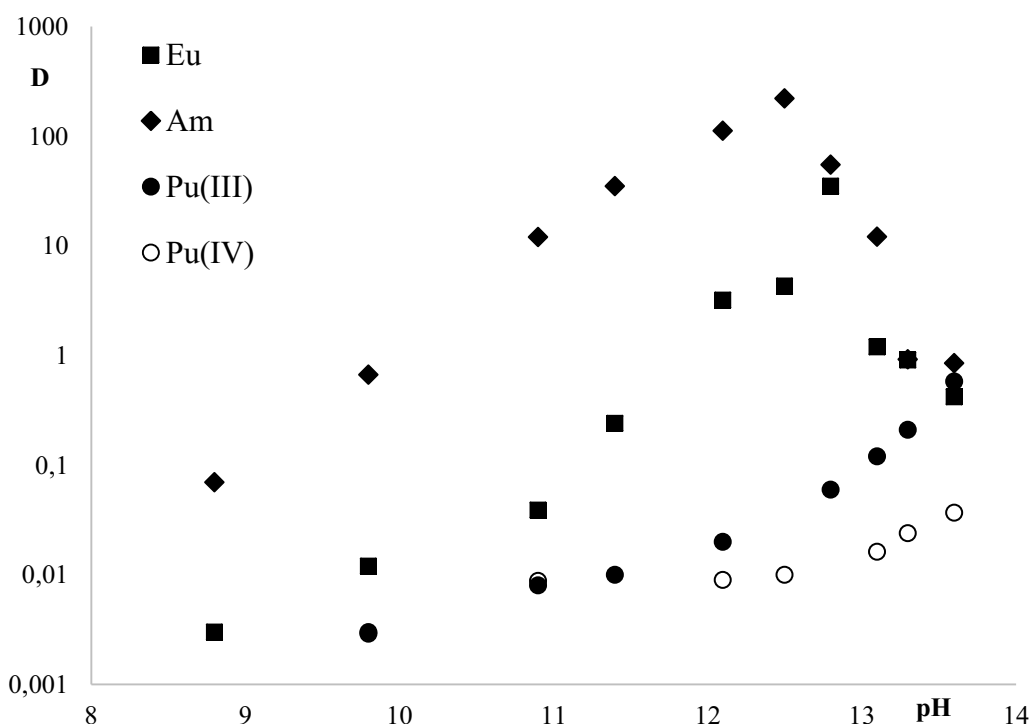


Рисунок 4.3-10 – Экстракция ^{241}Am и ^{152}Eu из карбонатно-щелочных сред (0,5 моль/л $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$ для корректировки pH) $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствором ТКА в тетрахлорэтилене

Как видно из представленных на Рис. 4.3-10 данных, эффективность извлечения плутония в обеих степенях окисления (+3 и +4) ниже, чем у америция и европия. До pH = 12 наблюдается постепенное увеличение коэффициентов распределения Pu (III) и Pu (IV) без разницы в значениях, затем эффективность экстракции Pu (III) возрастает, хотя и остаётся недостаточной для практического использования. По-видимому, это связано с частичным окислением кислородом воздуха и стабилизацией плутония в виде Pu (IV).

Согласно термодинамическим расчетам по программе «Medusa» [260], четырехвалентный плутоний существует в исследуемом растворе в виде коллоидного полимера PuO_2 . Полимер может переходить в органическую фазу по механизму физического распределения, но вряд ли создает прочные связи с экстрагентом структурно жесткой конфигурации. Это предположение подтверждается тем, что поведение Am (III) и Pu (III) в карбонатно-щелочных растворах одинаково. Трикарбонатные актинидные комплексы $\text{An}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ начинают разрушаться и превращаются в гидролизованную коллоидную форму $\text{An}(\text{OH})_3$ при pH 12,5 - 13,0.

Именно при этих значениях pH степень экстракции трехвалентного америция начинает снижаться. Для Pu (III) этот процесс менее выражен, чем для америция, и максимум на кривой зависимости коэффициентов распределения от значения pH не наблюдается.

Эксперименты показали, что **ТКА** извлекает U (VI) и Np (V) лучше, чем Pu (IV), но хуже, чем трехвалентные актиниды и европий (Рис. 4.3-11).

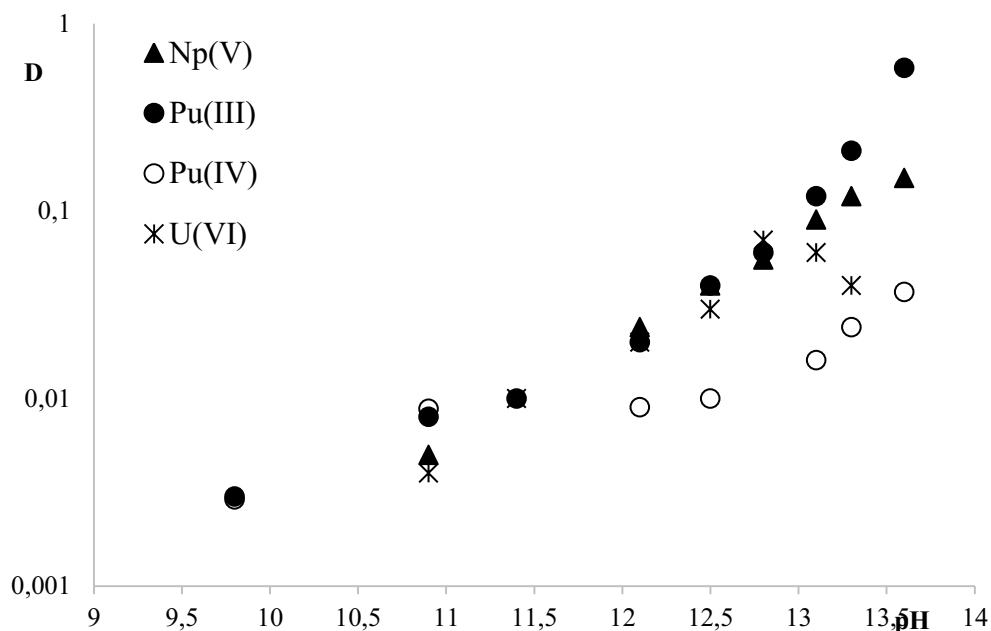


Рисунок 4.3-11 - Зависимость коэффициентов распределения актинидов от pH водной фазы: экстракция раствором $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л **ТКА** в ТХЭ из карбонатно-щелочной среды (0,5 моль/л $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$ для корректировки pH)

Как показано на Рис. 4.3-11, коэффициенты распределения урана проходят через максимум в диапазоне pH 12,8 – 13,1, тогда как для нептуния на графике максимума не наблюдается. В целом **ТКА** извлекает нептуний из карбонатно-щелочной среды несколько лучше, чем уран.

Термодинамические расчеты показывают, что уран начинает выпадать в виде осадка диураната после $\text{pH} > 12$. При этом содержание трикарбонатного комплекса уменьшается. Нептуний существует в форме растворимых бикарбонатных и трикарбонатных комплексов во всем диапазоне pH. С увеличением концентрации карбоната (при $\text{pH} > 12,0$ содержанием бикарбоната можно пренебречь) эффективность экстракции снижается.

Анализ графиков логарифмической зависимости коэффициентов распределения от концентрации карбонат-иона выявил различие в экстракционном поведении

элементов: наклон прямой в случае Am (III), Pu (III) и U (VI) близок к 2,3, кроме того, Pu (III) занимает промежуточное место между Am (III) и U (VI). Это может быть косвенным подтверждением того факта, что плутоний в степени окисления +3 по своим экстракционным свойствам очень близок к трехвалентному америцию, который может существовать в карбонатно-щелочных растворах в виде частиц $\text{Am}(\text{OH})_3$ и трикарбонатного комплекса $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{2-}$ при $\text{pH} = 12 - 13$ [236], а также к шестивалентному урану, который имеет тенденцию выпадать в виде диураната при $\text{pH} > 12$, но также существует в некотором количестве в виде трикарбонатного комплекса. Считается, что европий в тех же условиях находится в растворе в основном в коллоидной форме $\text{Eu}(\text{OH})_3$, и его экстракционные свойства отличаются от свойств трехвалентных актинидов; наклон соответствующего графика для европия оказался близким к 3, а для Np (V) $\sim 1,4$, и предполагается, что этот элемент существует в растворе в виде нескольких карбонатных комплексов во всем диапазоне pH.

Гидролитическая и радиолитическая устойчивость экстрагента

Помимо высоких показателей выделения радионуклидов обязательным условием практического использования экстрагента является его удовлетворительная гидролитическая устойчивость. Оценка этой характеристики для **ТКА** была проведена по следующей методике: раствор каликсарена ($2 \cdot 10^{-4}$ моль/л в *м*-НБТФ) помещали в пробирку и смешивали с равным объемом 3 моль/л кислоты (HNO_3 или HClO_4) или 1 моль/л Na_2CO_3 ($\text{pH} = 12,2$), после чего пробирку герметично закрывали и нагревали на кипящей водяной бане в течение заданного времени (1 – 20 ч). По окончании нагрева пробирку извлекали, охлаждали до комнатной температуры и проводили разделение фаз. Органическую фазу использовали для экстракции ^{241}Am . Гидролитическую стабильность экстрагента оценивали по снижению экстракционной способности в зависимости от времени нагрева. Было обнаружено, что в карбонатной среде снижение коэффициентов распределения в 2 раза происходит через 11 часов, тогда как при контакте с кислотами экстрагент практически полностью теряет свою эффективность менее чем за 1 час контакта. Это свидетельствует о том, что **ТКА** следует использовать для экстракции радионуклидов только из щелочных сред.

Дополнительные опыты по кислотному гидролизу **ТКА** при комнатной температуре показали, что двукратное снижение коэффициентов распределения ^{241}Am

происходит после 3 – 3,5 ч контакта с растворами 3 моль/л HNO_3 или HClO_4 . Отсутствие различий между азотно- и хлорнокислыми средами подтверждает, что в системе происходит именно кислотный гидролиз, а не окислительная деструкция каликсарена.

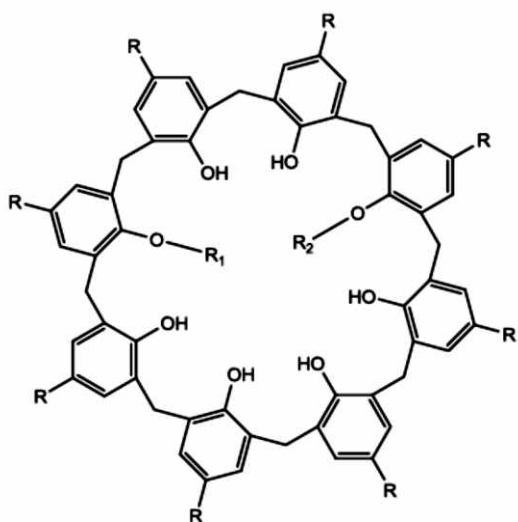
Работы по изучению радиолитической устойчивости **ТКА** [254, 255] показали, что тиакаликсарен устойчив в *m*-НБТФ при облучении раствора в присутствии щелочной водной фазы дозами до 200 кГр. При этом разбавитель подвергается значительному радиолизу. При облучении такой же дозой раствора экстрагента в тетрахлорэтилене примерно 20 - 36% **ТКА** подвергается радиолизу, однако D_{Am} не снижаются после облучения, что связано, по всей видимости, с высокой экстракционной способностью продуктов частичного радиолиза **ТКА** (2,2'-тиобис(4-(*t*-бутил)фенол) по отношению к америцию.

Заключение к разделу

Основной особенностью **ТКА** является его высокая экстракционная и разделительная способность по отношению к ^{241}Am и ^{152}Eu при малых концентрациях экстрагента ($2 \cdot 10^{-4}$ моль/л), существенно зависящая от органического разбавителя. Коэффициент разделения пары Am/Eu в некоторых разбавителях превышает 40. Сравнение экстракционной способности данного соединения по отношению к другим актинидам выявило, что наиболее эффективно извлекаются из карбонатно-щелочных сред трёхвалентные америций и европий, несколько менее эффективно – U (VI) и Np (V), наименее эффективно – Pu (IV). Исследования гидролитической и радиолитической устойчивости **ТКА** показали, что наиболее эффективными для экстракции радионуклидов данным соединением являются именно карбонатно-щелочные среды, так как при контакте с кислотами **ТКА** практически сразу теряет свою экстракционную способность. Несмотря на предполагаемый разрыв каликсареновой платформы под действием радиолиза, значения коэффициентов распределения ^{241}Am при его экстракции облучённым раствором экстрагента не снижаются, что даёт основание предполагать высокую экстракционную способность и у продуктов частичного радиолиза **ТКА**.

4.4 Экстракция ^{241}Am и ^{137}Cs из карбонатно-щелочных сред с помощью *O*-замещённых *пара*-алкилкаликс[8]аренов

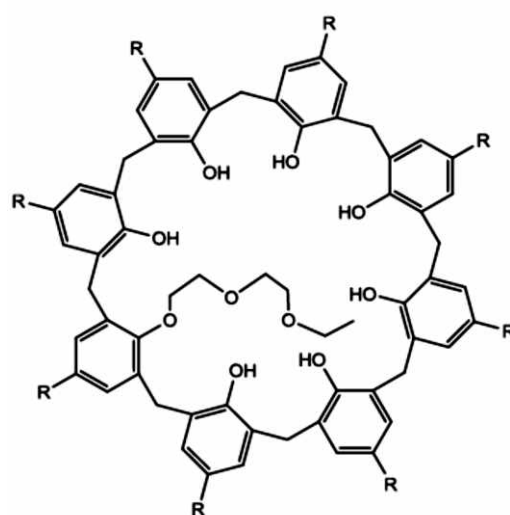
Одним из вариантов модификации каликсарена с целью повышения его растворимости в органических разбавителях является введение в нижний обод такого заместителя, чтобы он был либо некомплексообразующим радикалом (объёмный алкильный радикал - бутил или даже октил), либо в его составе были *O*-содержащие группы, предоставляющие дополнительные центры связывания с катионом металла, такие как 2-(2-этоксиэтокси)этильная группа – для открытоцепочечных каликсаренов или этан-1,2-диол и оксидибис(этан-1,2-диол) – для поперечносвязанных каликсаренов. 11 таких каликсаренов были синтезированы и изучены в качестве потенциальных экстрагентов радионуклидов ^{241}Am и ^{137}Cs (Рис. 4.4-1). Основные результаты этих работ были опубликованы в статье [237].



21 – R = *t*-Bu, R₁ = Bu, R₂ = H

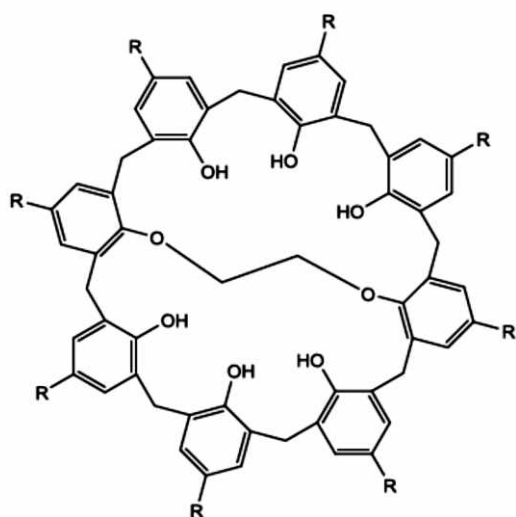
22 – R = *t*-Bu, R₁ = R₂ = Bu

23 – R = *t*-Bu, R₁ = Oct, R₂ = H



24 – R = *t*-Bu

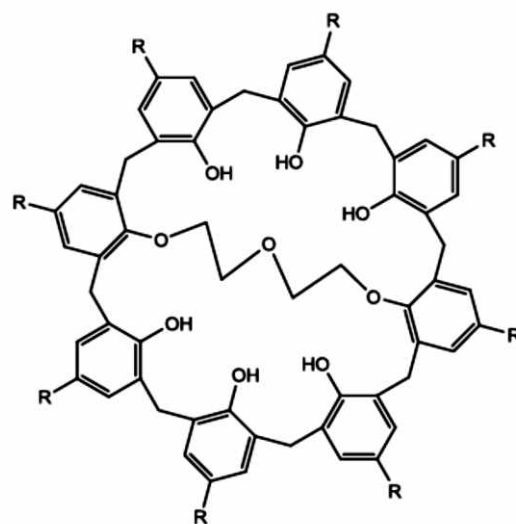
25 – R = *iso*-nonyl



26 – R = *t*-Bu

27 – R = *t*-Bu/ *iso*-nonyl (1 : 1)

28 – R = *iso*-nonyl



29 – R = *t*-Bu

30 – R = *t*-Bu/ *iso*-nonyl (1 : 1)

31 – R = *iso*-nonyl

Рисунок 4.4-1– Структурные формулы изученных *O*-замещённых *пара*-алкилкаликс[8]аренов

Прежде всего, в отношении растворимости изучаемых соединений было отмечено, что *трет*-бутилкаликс[8]арены **23** и **24** с *n*-октильным и 2-(2-этоксиэтокси)этильным заместителями демонстрируют значительную ($> 0,01$ моль/л) растворимость в тетрахлорэтилене (ТХЭ). Введение этан-1,2-диил- и оксибис(этан-1,2-диил)-мостиковых групп (соединения **26** и **29**) в молекулу *трет*-бутилкаликс[8]арена не привело к увеличению растворимости в ТХЭ. Соединения **25**, **27**, **28**, **30** и **31** проявляют хорошую растворимость в случае *изо*-нонил- и «смешанных» *изо*-нонил-*трет*-бутилкаликс[8]аренов, но в то же время следует отметить, что и все исходные *изо*-нонил-каликс[8]арены также обладают высокой растворимостью в ТХЭ. Таким образом, только *n*-октильный и 2-(2-этоксиэтокси)этильный заместители в *O*-положениях каликс[8]аренов повышают их растворимость в ТХЭ.

Основные результаты экстракции

Для всех синтезированных каликс[8]аренов **21** – **31** была исследована экстракция радионуклидов ^{137}Cs и ^{241}Am из карбонатно-щелочных сред в тетрахлорэтилен при различных значениях pH водной фазы. При оценке экстракционной эффективности данных каликсаренов по отношению к выбранным радионуклидам проводилось

сравнение их свойств со свойствами *n*-*трет*-бутилкаликс[8]арен (**ТБ8**, не содержит *O*-заместителей). Общей чертой для всех изученных каликсаренов является максимум в рН-зависимости коэффициентов распределения ^{137}Cs и ^{241}Am при значении рН водной фазы выше 12. Это может быть полезным для использования таких замещенных каликсаренов при переработке сильнощелочных ВАО ФГУП ПО «Маяк».

Результаты экстракции цезия показывают, что *O*-замещение алкильными радикалами (Bu, Oct) приводит к небольшому увеличению значений D_{Cs} (Рис. 4.4-2).

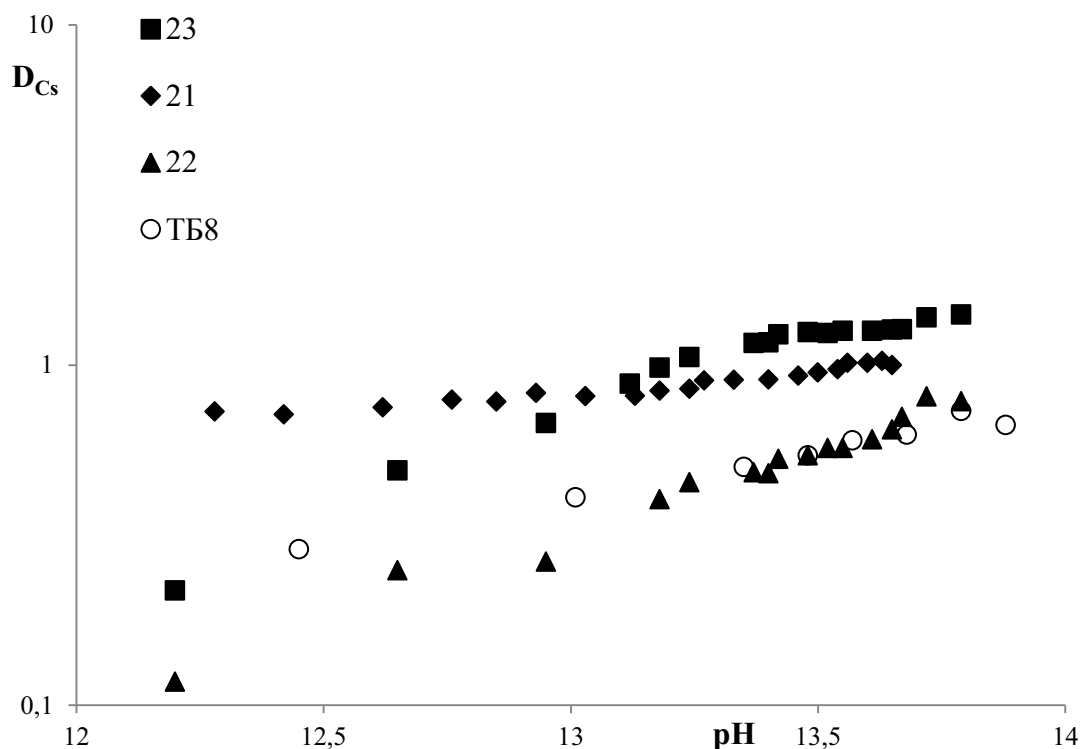


Рисунок 4.4-2 – Экстракция ^{137}Cs (след. кол-ва + 10^{-5} моль/л стаб. Cs) из карбонатно-щелочных сред 0,01 моль/л растворами соединений **21** – **23** и **ТБ8**

Максимум экстракции ^{137}Cs соединениями **21** – **23** лежит в диапазоне рН 13,6–13,8, причём экстракционная способность снижается в ряду следующим образом: **23** > **21** > **22** = **ТБ8**. Таким образом, соединение **23** с октильным радикалом извлекает ^{137}Cs несколько лучше, чем его аналог с одним бутильным радикалом и в 2 раза лучше, чем незамещённый в *O*-положении **ТБ8** и соединение **22** с двумя бутильными радикалами при *O*-положении.

Значительное увеличение экстракционной способности (в два раза лучше по сравнению с **ТБ8**) происходит при введении в молекулу *трет*-бутилкаликс[8]арена 2-(2-этоксиэтокси)этильного заместителя (соединение **24**) (Рис. 4.4-3).

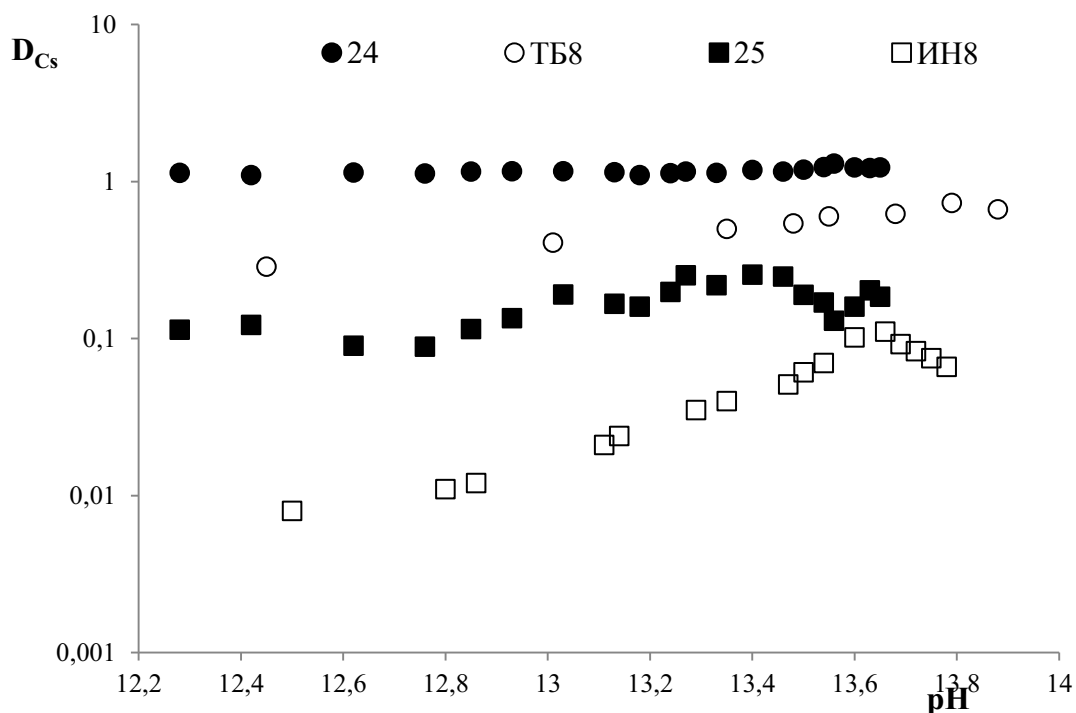


Рисунок 4.4-3 – Экстракция ^{137}Cs (след. кол-ва $+ 10^{-5}$ моль/л стаб. Cs) из карбонатно-щелочных сред 0,01 моль/л растворами соединений **24** – **25**, а также незамещёнными в *O*-положении аналогами **ТБ8** и **ИН8**

Каликсарен **25** с 2-(2-этоксипропокси)этильным заместителем лучше извлекает цезий, чем незамещенный изо-нонилкаликс[8]арен **ИН8**. Таким образом, имеется тенденция к снижению экстракционной способности при замещении изо-нонильными группами *трет*-бутильных, что подтверждается данными экстракции ^{137}Cs растворами функционализированных каликс[8]аренов **24** и **25**. Однако при этом данные соединения извлекают цезий лучше, чем незамещенные аналоги **ТБ8** и **ИН8**.

Различия в экстракционной способности замещенных каликсаренов **24** и **25** аналогичны таковым для изо-нонил- и *пара-трет*-бутилкаликс[8]аренов: замещенный *трет*-бутилкаликс[8]арен **24** гораздо более эффективно извлекает ^{137}Cs , чем производное изо-нонилкаликс[8]арена **25**. Это может быть вызвано эффектами агрегации *трет*-бутилкаликс[8]аренов в растворах.

В ряду каликс[8]аренов **26** – **28** с этан-1,2-диильными мостиковыми группами (Рис. 4.4-4) можно проследить как влияние на извлечение цезия мостиковых групп, находящихся в нижнем ободе каликсарена, так и влияние алкильных заместителей в верхнем ободе.

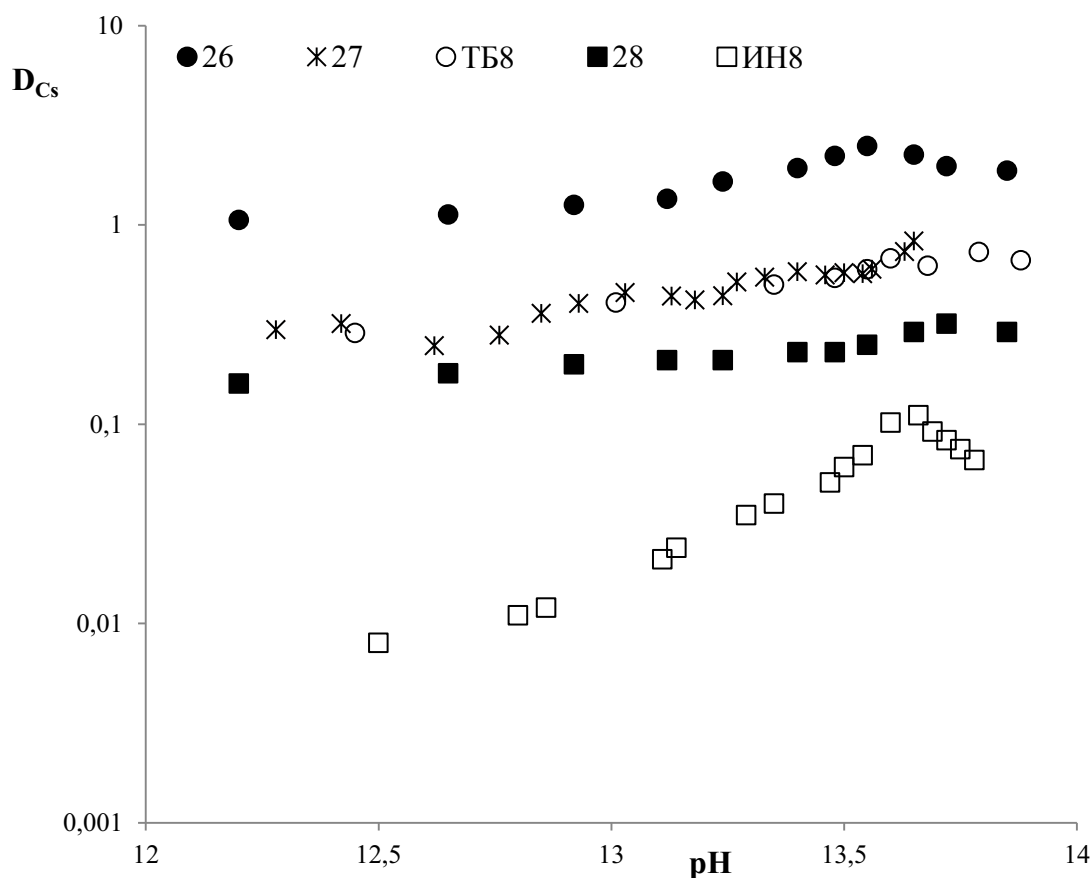


Рисунок 4.4-4 – Экстракция ^{137}Cs (след. кол-ва + 10^{-5} моль/л стаб. Cs) из карбонатно-щелочных сред 0,01 моль/л растворами соединений **26** – **28**, а также незамещёнными в *O*-положении аналогами **ТБ8** и **ИН8**

Исключительно высокие значения D_{Cs} в сравнении со «смешанными» и «чистыми» изонониловыми аналогами (соединения **27** и **28**), а также с **ТБ8** демонстрирует производное **26** с *трет*-бутильными группами на верхнем ободе и этан-1,2-диильной мостиковой группой на нижнем ободе ($D_{Cs} = 2,5$ при pH = 13,5).

Такая же тенденция (Рис. 4.4-5) наблюдается для серии каликс[8]аренов с оксибис(этан-1,2-диил) мостиковой группой в нижнем ободе (**29** – **31**).

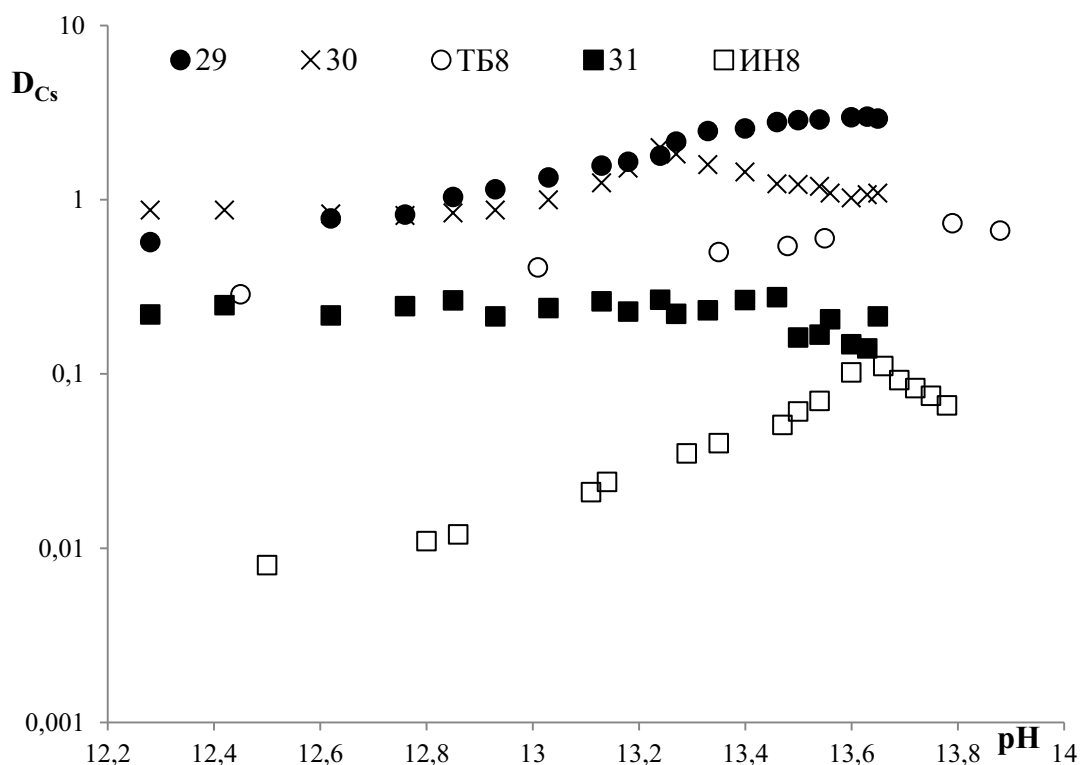


Рисунок 4.4-5 – Экстракция ^{137}Cs (след. кол-ва $+ 10^{-5}$ моль/л стаб. Cs) из карбонатно-щелочных сред 0,01 моль/л растворами соединений **29**–**31**, а также незамещёнными в *O*-положении аналогами **ТБ8** и **ИН8**

Лучший экстрагент ^{137}Cs – это соединение **29** с *трет*-бутильными группами на верхнем ободе и упомянутой мостиковой группой в нижнем ободе ($D_{Cs} = 3,0$ при $\text{pH} = 13,6$). В отличие от серии соединений **26** - **28**, «смешанный» каликсарен **30**, содержащий как *трет*-бутильную, так и изононильную группы в верхнем ободе, также обладает достаточной экстракционной способностью по сравнению с **ТБ8**, **ИН8**, и «чистым» изононил-каликс[8]аренном **31**, но его максимум экстракции смещен в более кислую область ($D_{Cs} = 1,99$ при $\text{pH} = 13,24$).

В целом, рассматривая влияние структурных особенностей изученных каликс[8]аренов на их экстракционную способность, интересно сравнить различия в парах **26/29** («чистые» *n*-*трет*-бутил-каликс[8]арены, содержащие этан-1,2-диоловую и оксибис(этан-1,2-диол)-мостиковую группы в нижнем ободе), **27/30** («смешанные» *трет*-бутил-изо-нонилкаликс[8]арены) и **28/31** («чистые» изо-нонилкаликс[8]арены). В паре **26/29** оба соединения извлекают ^{137}Cs в 3,5 – 4,5 раза лучше незамещенного аналога **ТБ8** ($D_{Cs} = 2,25$ и $3,00$, соответственно, против $0,65$ при $\text{pH} = 13,6$), причём с удлинением мостиковой группы экстракционная способность соединений также слегка

увеличивается. «Смешанный» *трет*-бутил-изо-нонилкаликс[8]арен **27** из пары **27/30** извлекает цезий, как его незамещенный «полуаналог» **ТБ8** ($D_{Cs} = 0,68$ и $0,65$ соответственно при $pH = 13,6$). Каликсарен **30** с оксибис(этан-1,2-диил)-мостиковой группой демонстрирует другое поведение: зависимость значений D_{Cs} от pH имеет явно выраженный максимум при $pH = 13,24$. По достижении области pH , в которой для аналогичных каликсаренов отмечается максимум экстракции, значения D_{Cs} быстро уменьшаются ($D_{Cs} \sim 1$ при $pH 13,6 - 13,7$). Эти значения D_{Cs} выше, чем у **ТБ8** ($D_{Cs} = 0,65$) и **ИН8** ($D_{Cs} = 0,1$), который извлекает цезий хуже, чем все замещенные аналоги.

«Чистые» изононилкаликс[8]арены **28** и **31** экстрагируют цезий также недостаточно, всего в $1,5 - 3$ раза лучше, чем **ИН8**. Графики зависимости D_{Cs} от значений pH водной фазы не имеют выраженных максимумов. В то же время их значения $D_{Cs} < 0,3$, что делает бессмысленным дальнейшее рассмотрение этих соединений как перспективных экстрагентов цезия из щелочно-карбонатных сред.

Расчёт кажущихся сольватных чисел по тангенсам угла наклона зависимостей $\lg D$ vs. $\lg C_L$ приведён в Табл. 4.4-1.

Таблица 4.4-1 – Анализ логарифмических зависимостей коэффициентов распределения ^{137}Cs от концентрации каликсарена

L	pH	$k (R^2)$	M:L
23	13,03	0,81 (0,99)	Преимущественно ML
24	13,13	0,80 (0,97)	Преимущественно ML
25	13,13	0,64 (0,94)	Преимущественно M_2L
27	12,62	0,62 (0,99)	Преимущественно M_2L
29	13,18	1,11 (0,99)	Преимущественно ML
30	12,93	0,86 (0,99)	Преимущественно ML
31	13,13	0,70 (0,97)	Преимущественно ML

Для каликсаренов **23**, **25**, **27** и **30** состав сольватов цезия определялся методом насыщения, который дал аналогичные составы с *O*-замещенными *n*-алкилкаликс[8]аренами: молекула каликсарена связывает 1 или 2 катиона цезия.

Влияние структуры исследуемых каликс[8]аренов на извлечение америция во многих случаях намного сильнее, чем в случае экстракции цезия. Характер зависимости

коэффициентов распределения америция от pH водной фазы различается. Максимум экстракции америция находится в диапазоне pH 12,8 – 13,2, что намного ниже, чем для цезия. Первоначальное увеличение коэффициентов распределения америция, связанное с увеличением степени диссоциации фенольных групп, сменяется снижением коэффициентов распределения из-за образования прочных гидроксокомплексов при высоком pH водной фазы.

Как и при экстракции цезия, введение октильного радикала в *O*-положение каликсарена (соединение **23**) ведёт к увеличению коэффициентов распределения америция (Рис. 4.4-6), но каликсарен **23** извлекает америций более чем в 15 раз эффективнее, чем **ТБ8**, в то время как монобутил- (соединение **21**) и дибутил-производные (соединение **22**) извлекают америций, как **ТБ8**.

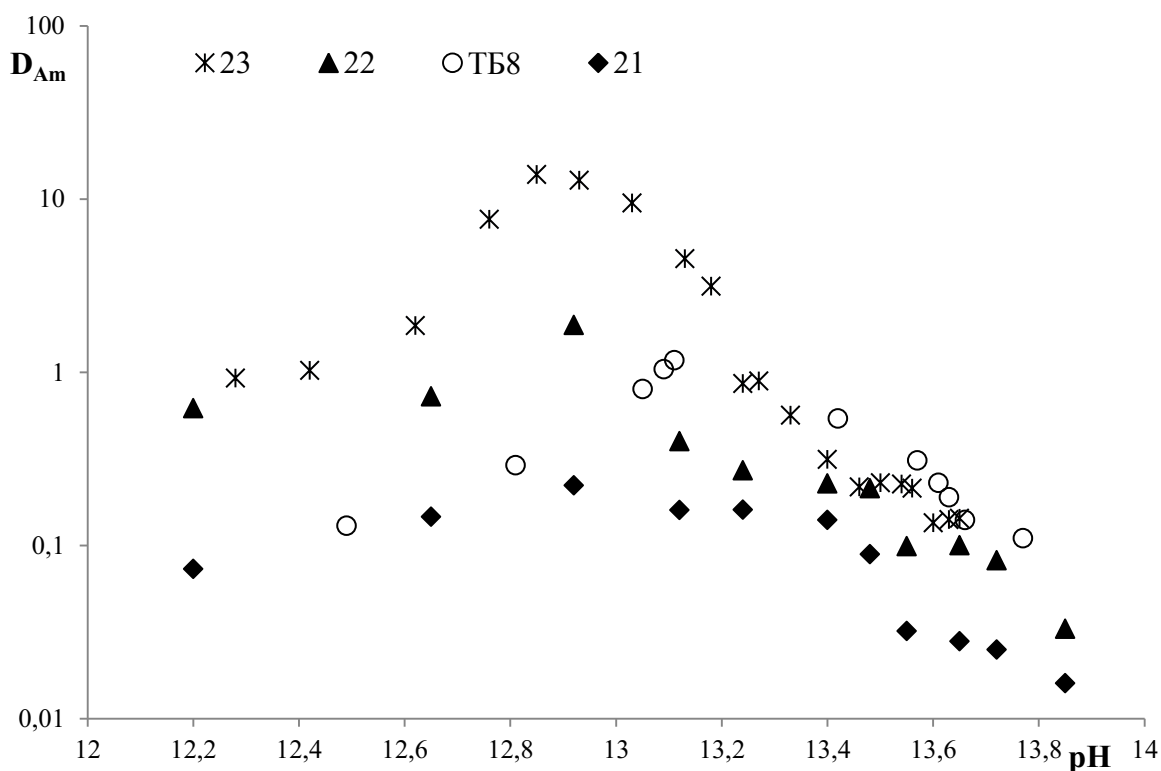


Рисунок 4.4-6 – Экстракция ^{241}Am из карбонатно-щелочных сред 0,01 моль/л растворами соединений **21** – **23**, а также незамещённым аналогом **ТБ8**

Значительное увеличение коэффициентов распределения америция наблюдается, когда в молекулу каликс[8]арена вводится 2-(2-этоксиэтокси)этильный заместитель (Рис. 4.4-7).

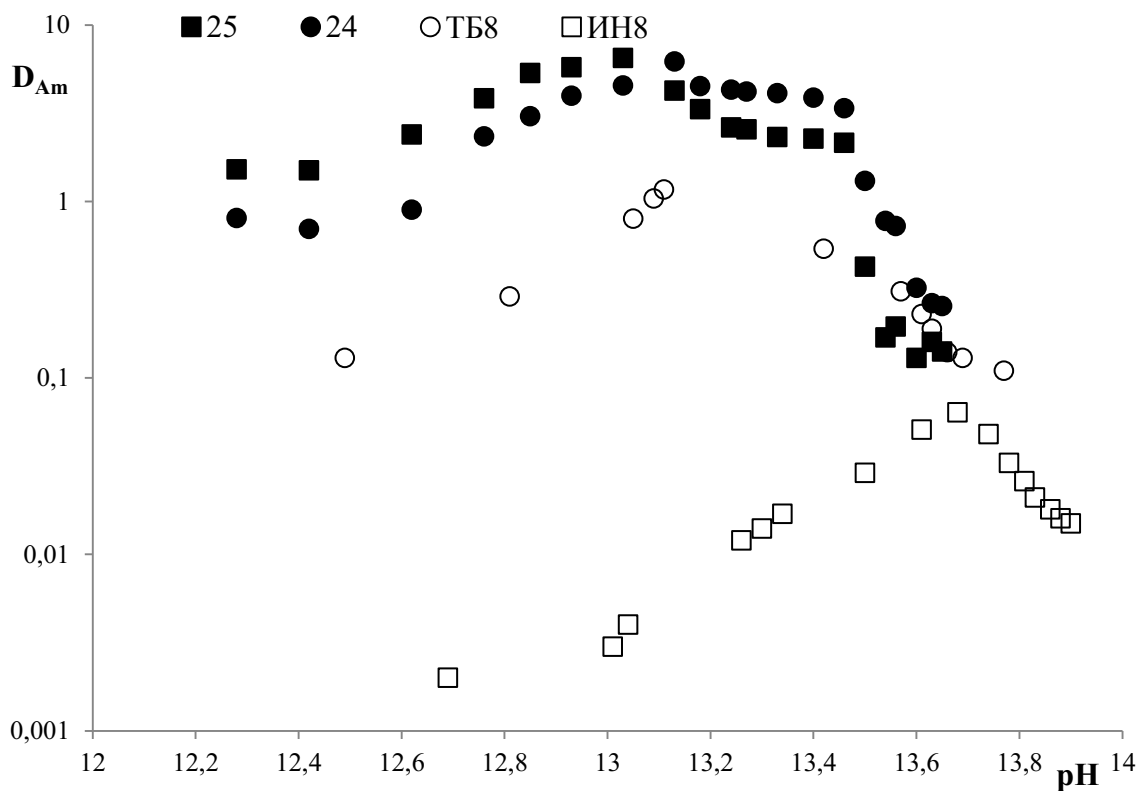


Рисунок 4.4-7 – Экстракция ^{241}Am из карбонатно-щелочных сред 0,01 моль/л растворами соединений **24** – **25**, а также незамещёнными аналогами **ТБ8** и **ИН8**

В отличие от экстракции цезия, где изо-нонилкаликс[8]арен **25** извлекает цезий только в 5 раз лучше, чем **ИН8**, его D_{Am} значения почти в 2000 раз выше, чем у **ИН8**.

Каликсарен **24** с *трет*-бутильными заместителями извлекает америций в 5 раз лучше **ТБ8** против 2-кратного увеличения в случае цезия. Каликсарены **24** и **25** демонстрируют аналогичное сродство к америцию (максимальные значения D_{Am} составляют примерно 6,5).

В ряду каликс[8]аренов **26** - **28** с этан-1,2-диильными мостиковыми группами (Рис. 4.4-8) наилучшие результаты демонстрирует «смешанный» *трет*-бутил-изо-нонил-каликс[8]арен **27**.

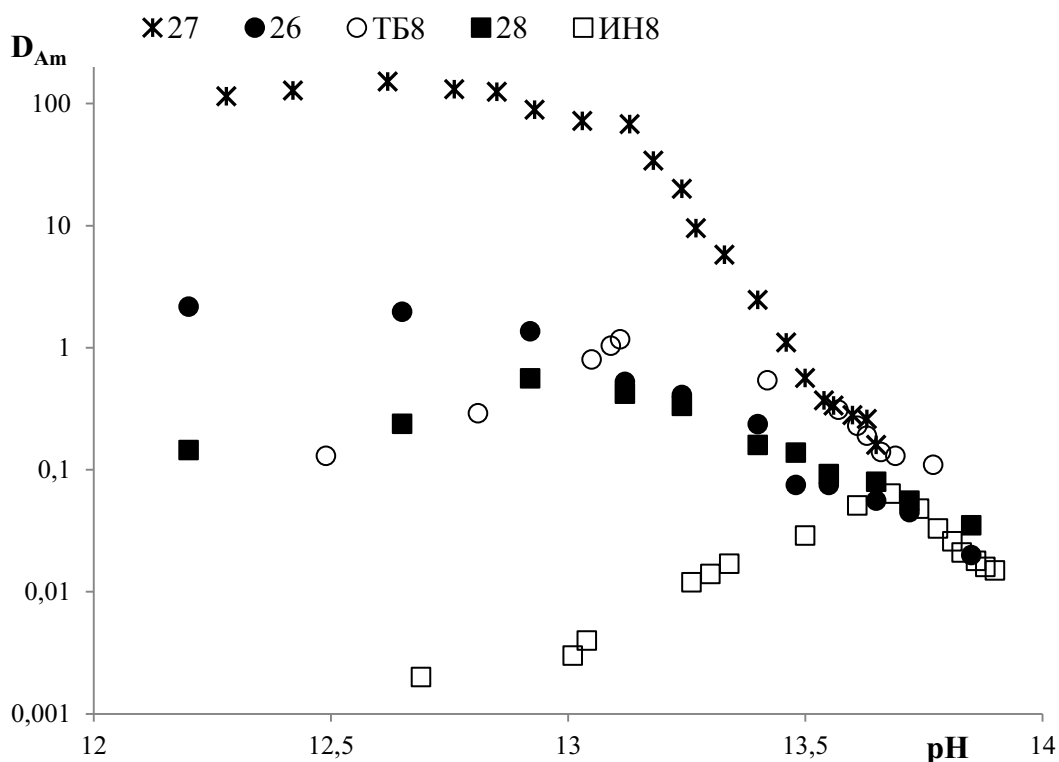


Рисунок 4.3-8 – Экстракция ^{241}Am из карбонатно-щелочных сред 0,01 моль/л растворами соединений **26** – **28**, а также незамещёнными аналогами **ТБ8** и **ИН8**

Максимум экстракции для этого каликсарена находится в менее щелочной области (рН 12,6 вместо 12,9 – 13,1 для остальных каликсаренов). Такое распределение соединений по эффективности экстракции отличается от экстракции цезия, потому что для цезия наилучшим экстрагентом проявил себя «чистый» *трет*-бутилкаликс[8]арен **26**.

Производное **26** с *трет*-бутильными заместителями незначительно эффективнее **ТБ8**, но на фоне соединения **27** эти эффекты незначительны, и в целом другие каликсарены в этой серии почти не извлекают америций.

В серии каликс[8]аренов **29** – **31** с оксидис(этан-1,2-диил)-мостиковыми группами (Рис. 4.3-9) тенденция проявления наилучших экстракционных свойств по отношению к америцию остается для «смешанного» *трет*-бутил-изо-нонил-каликс[8]арена **30** со смещением максимума экстракции в менее щелочную область (рН 12,93 вместо обычных для этой серии 13,1 – 13,2).

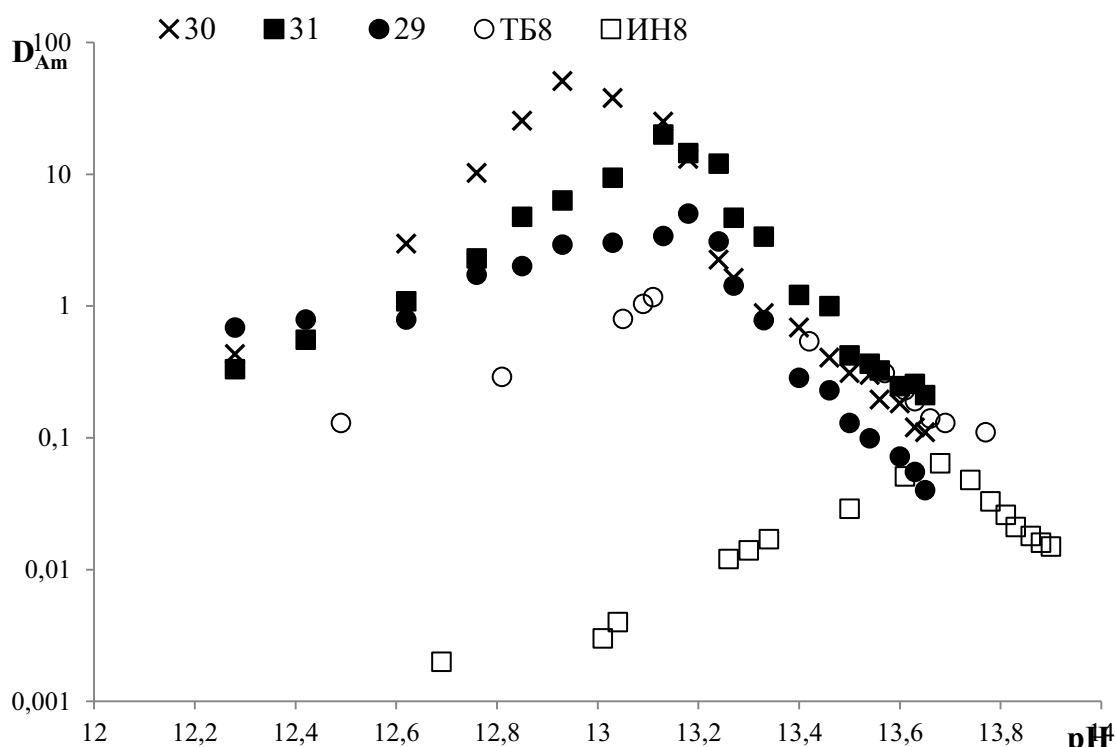


Рисунок 4.3-9 – Экстракция ^{241}Am из карбонатно-щелочных сред 0,01 моль/л растворами соединений **29** – **31**, а также незамещёнными аналогами **ТБ8** и **ИН8**

Вторым по эффективности экстракции является изононилкаликс[8]арен **31**, который извлекает америций в меньшей степени, чем «смешанный» каликсарен **30**, но лучше, чем **ИН8**.

Увеличение «мостика» в нижнем ободе отэтан-1,2-диилового фрагмента до осибис(этан-1,2-диил)-группы в случае извлечения америция не привело к увеличению способности. В частности, в паре эффективных «смешанных» экстрагентов **27** и **30**: различия в значениях D_{Am} только в 1,5 – 2,5 раза при $\text{pH} > 12,9$. Эти различия более заметны в интервале pH 12,2 – 12,9, где для соединения **27** нет выраженного максимума экстракции, а значения D_{Am} строго уменьшаются с ростом pH .

Состав сольватов изучаемых каликсаренов с америцием представлен в Табл. 4.4-2.

Таблица 4.4-2 – Анализ логарифмических зависимостей коэффициентов распределения ^{241}Am от концентрации каликсарена

L	pH	$k (R^2)$	M:L
23	13,03	1,15 (0,88)	Преимущественно ML
24	13,13	0,97 (0,99)	Преимущественно ML
25	13,13	0,61 (0,90)	Преимущественно M ₂ L
27	12,62	1,26 (0,94)	Преимущественно ML
29	13,18	0,63 (0,82)	Преимущественно M ₂ L
30	12,93	0,61 (0,92)	Преимущественно M ₂ L
31	13,13	0,55 (0,92)	Преимущественно M ₂ L

Анализ представленных в таблице данных показывает, что полученные численные значения от 0,55 до 1,26 могут быть трактованы как преимущественное образование в органической фазе моносольватов, в ряде случаев сопровождаемых полусольватами. При этом аппроксимация линейных зависимостей в случае экстракции америция несколько хуже, чем в случае экстракции цезия ($R^2 = 0,88 - 0,99$).

Заключение к разделу

Суммируя экспериментальные данные по экстракции ^{241}Am и ^{137}Cs , полученные для 4 различных серий функционализированных каликс[8]аренов, можно сделать следующие выводы о влиянии выбранного типа функционализации на растворимость и экстракционные свойства синтезированных соединений:

- гипотеза об увеличении растворимости каликсарена при введении алкильного и *O*-содержащего заместителя в молекуле каликсарена верна лишь отчасти: увеличение растворимости было подтверждено только в случае производных с объемным, некомплексообразующим октильным радикалом и открытоцепочечным краун-эфиром;
- введение октильного заместителя в *O*-положение значительно увеличивает экстракционную способность каликсарена как по отношению к цезию (2-кратное увеличение D_{Cs}), так и америцию (15-кратное увеличение D_{Am});
- наличие 2-(2-этоксизтокси)этильного заместителя в нижнем ободе каликс[8]арена увеличивает экстракционную способность каликсарена по отношению к цезию и америцию по сравнению с незамещенным аналогом;

- изо-нонилкаликс[8]арен **25** лучше извлекает америций, чем его *трет*-бутиловый аналог **24**, тогда как для цезия соединение **24** более эффективно;
- влияние введения мостиковой этан-1,2-дииловой группы подтверждается значительным повышением экстракции цезия *трет*-бутилкаликс[8]ареном **26** (4-кратное увеличение), тогда как лучший экстрагент ^{241}Am в этой серии - «смешанный» *трет*-бутил-изо-нонилкаликс[8]арен **27**;
- увеличение мостиковой группы с этан-1,2-диила до оксибис(этан-1,2-диила) (соединения **29 - 31**) приводит к увеличению экстракции цезия;
- аналогично серии **26 – 28**, в группе соединений с оксибис(этан-1,2-диил)-мостиком самый эффективный экстрагент цезия - *трет*-бутилкаликс[8]арен **29** (более чем 5-кратное увеличение экстракции), а лучший экстрагент америция - «смешанный» *трет*-бутил-изо-нонилкаликс[8]арен **30**;
- определение кажущихся сольватных чисел показывает, что в органической фазе происходит преимущественное образование моносольватов, сопровождаемых полусольватами.

4.5 Экстракция ^{241}Am и ^{137}Cs из карбонатно-щелочных сред с помощью *пара-трет*-бутилкаликс[*n*]аренов

Так как эксперимент показал повышение эффективности экстракции цезия при введении в нижний обод каликс[8]аренов полиэфирных групп (Раздел 4.4), исследования в этом направлении были продолжены. Были синтезированы и изучены моnofункциональные производные каликс[4, 6, 8]аренов с липофильными заместителями, в том числе – с метилтетраэтиленгликолевыми группами в нижнем ободе, для повышения их растворимости [238] (Рис. 4.5-1).

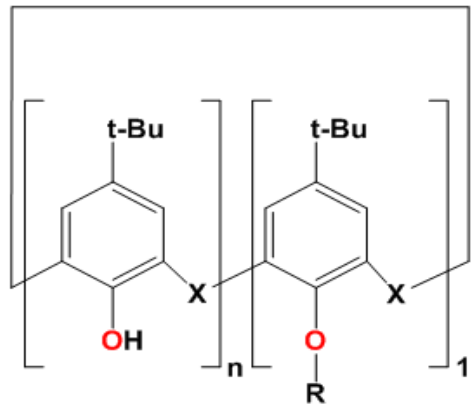
№	X	n	R	
32	S	3	$\text{H-C}_8\text{H}_{17}$	
33	CH_2	3	$\text{H-C}_8\text{H}_{17}$	
34	CH_2	5	$\text{H-C}_8\text{H}_{17}$	
35	CH_2	7	$\text{H-C}_8\text{H}_{17}$	
36	CH_2	5	C_6H_{13}	
37	CH_2	5	H	
38	CH_2	7	H	
39	CH_2	5	$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3$	
40	CH_2	7	$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3$	

Рисунок 4.5-1 – Структурные формулы моnofункциональных производных каликс[4, 6, 8]аренов с липофильными заместителями

Ожидалось, что длинный и структурно гибкий полиэфирный заместитель обеспечит дополнительную сольватацию катиона и существенно повысит эффективность его экстракции. Но такая модификация молекулы каликсарена не привела к ожидаемому эффекту.

Среди приведенных соединений самую низкую растворимость в тетрахлорэтилене продемонстрировали *O*-монооктил-тиакаликс[4]арен **32** (0,0002 моль/л) и нефункционализированный *n*-трет-бутилкаликс[6]арен **37** (0,01 моль/л). Все остальные каликс[4, 6, 8]арены хорошо растворялись в тетрахлорэтилене.

Основные результаты экстракции

Была изучена экстракция ^{137}Cs и ^{241}Am из карбонатно-щелочных сред при различных значениях pH водной фазы. Для обоих радионуклидов наблюдался монотонный рост значений D с максимумом экстракции в области pH = 13,5 для цезия и 12,5 для америция.

Для дополнительной оценки влияния на экстракционные свойства размера каликсаренового макроцикла была синтезирована серия моноалкилпроизводных тиакаликс[4]арена и каликс[4, 6, 8]аренов (**32** - **36**). Так, Рис. 4.5-2 иллюстрирует различия в экстракции ^{137}Cs из карбонатно-щелочных сред 4 *O*-монооктилзамещенными каликсаренами (**32** - **35**), различающимися размером макроцикла и природой мостикового фрагмента.

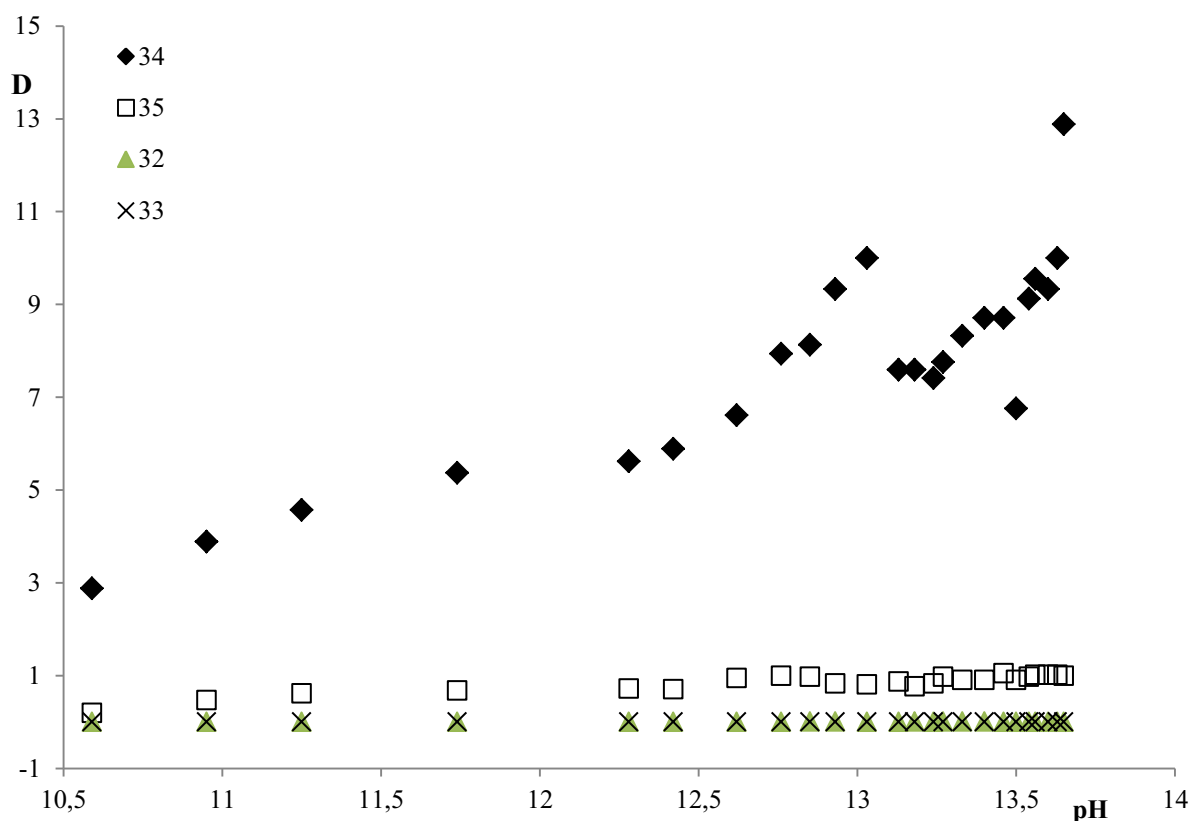


Рисунок 4.5-2 – Экстракция ^{137}Cs (+ 10^{-5} моль/л стаб. Cs) из карбонатно-щелочных сред растворами каликсаренов **32** - **35** в тетрахлорэтилене, С (**32**) = 0,0002 моль/л, для остальных соединений - 0,01 моль/л

Наиболее эффективным экстрагентом ^{137}Cs является каликс[6]арен **34**, обладающий, вероятно, оптимальной для связывания цезия пространственной структурой. Каликс[4]арены **32** и **33**, стабилизированные в конусной конформации,

конформации, имеют меньший размер макроцикла, и поэтому практически не экстрагируют цезий из-за излишне близкого взаиморасположения фенольных атомов кислорода ($R_{Cs} = 0,167 - 0,188$ нм) [261]. Такое поведение можно назвать нетипичным, поскольку известно о применении краун-производных каликс[4]аренов для экстракции цезия из ВАО в Саванна-Ривер [262]. Таким образом, можно сделать вывод, что наличие краун-эфирного фрагмента является критически важным для достижения высокой эффективности и селективности экстракции производными каликсаренов.

Аналогичные результаты были получены при экстракции ^{137}Cs *n*-трет-бутилкаликс[6 и 8]аренами **37** и **38**: максимальные значения D_{Cs} составили 4,4 и 0,7 соответственно (для 0,01 моль/л в тетрахлорэтилене).

Как было установлено для *O*-замещённых каликс[8]аренов (Раздел 4.4), повышение эффективности экстракции цезия происходит при введении в нижний обод макроциклов полиэфирных групп. Производные каликс[6 и 8]аренов с метилтетраэтиленгликолевыми группами в нижнем ободе **39** и **40**, как ожидалось, за счёт длинного, структурно гибкого полиэфирного заместителя будут обладать дополнительными возможностями для сольватации катиона цезия и, следовательно, более эффективно его экстрагировать. Однако введение метилтетраэтиленгликолевых групп в молекулы каликс[6 и 8]аренов практически не повысило эффективность экстракции по сравнению с исходными *p*-трет-бутилкаликс[6 и 8]аренами.

Что касается состава образующихся сольватов, анализ логарифмических зависимостей $\lg D$ vs $\lg C_L$ приведён в Табл. 4.5-1.

Таблица 4.5-1 - Анализ логарифмических зависимостей коэффициентов распределения ^{137}Cs от концентрации каликсарена

L	pH	$k (R^2)$	M:L
Каликс[6]арены			
34 ($R = \text{н-C}_8\text{H}_{17}$)	13,2	0,94 (0,91)	Преимущественно ML
36 ($R = \text{C}_6\text{H}_{13}$)	13,2	0,93 (0,99)	Преимущественно ML
39 ($R = (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3$)	13,2	0,86 (0,99)	Преимущественно ML
Каликс[8]арены			
35 ($\text{н-C}_8\text{H}_{17}$)	13,0	0,81 (0,99)	Преимущественно ML
40 ($R = (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3$)	13,1	0,94 (0,99)	Преимущественно ML

Как видно из данных таблицы, изученные каликсарены образуют с цезием преимущественно моносольваты, включая метилтетраэтиленгликолевое производное *n*-*трет*-бутилкаликс[8]арена **40**. Такое поведение каликс[8]аренов - способность сольватировать при экстракции более одного катиона цезия, не является уникальным только лишь для данной группы производных (Раздел 4.4).

Таким образом, в данной группе *пара-трет*-бутилкаликс[*n*]аренов наиболее эффективными экстрагентами ^{137}Cs являются производные *трет*-бутил-каликс[6]аренов **34** и **39**.

Экстракция ^{241}Am , трёхвалентный катион которого существенно меньше, чем катион цезия ($R_{\text{Am}} = 0,098 - 0,109$ нм) [261], протекает совершенно по-другому: здесь наиболее эффективным соединением является тиакаликс[4]арен **32** (Рис. 4.5-3).

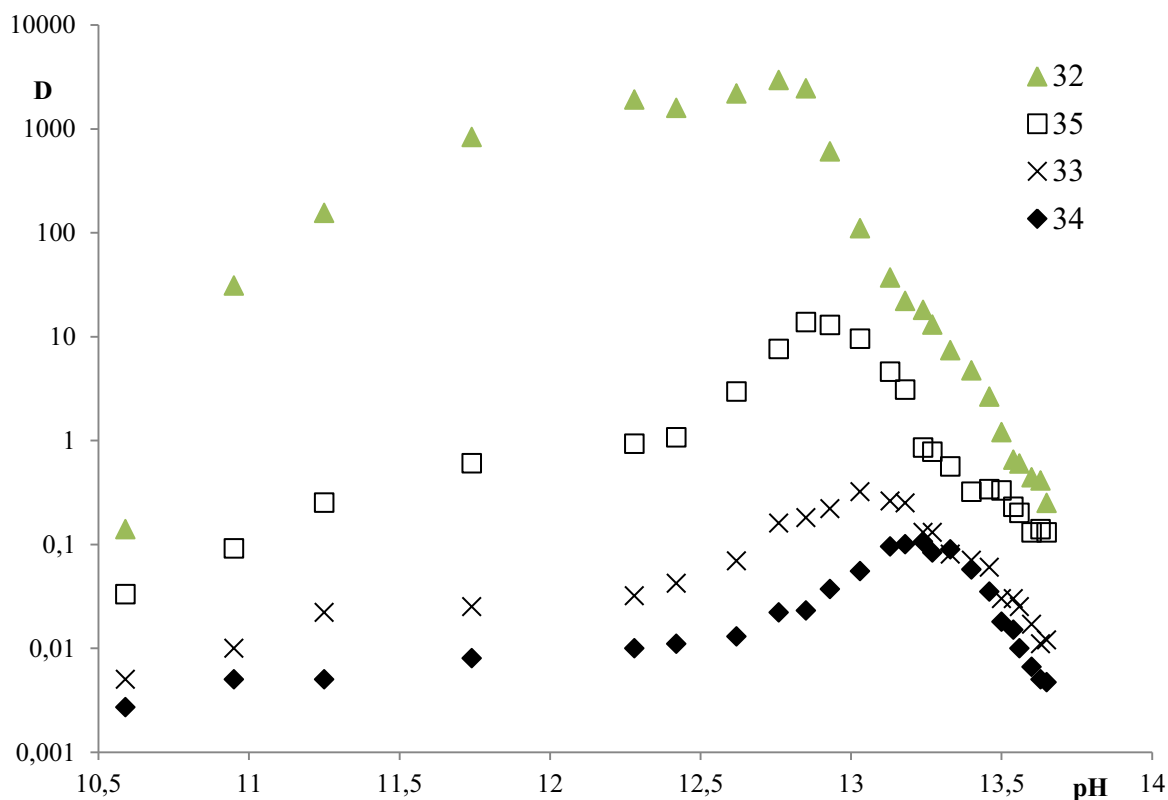


Рисунок 4.5-3 - Экстракция ^{241}Am из карбонатно-щелочных сред растворами каликсаренов **32 - 35** в ТХЭ. $C(\mathbf{32}) = 0,0002$ моль/л, для остальных соединений - $0,01$ моль/л

Установлено, что даже при концентрации экстрагента $0,0002$ моль/л, что в 50 раз меньше, чем для всех изученных классических каликс[*n*]аренов, коэффициенты

распределения ^{241}Am на 3 - 4 порядка выше. Это свидетельствует о хорошей пространственной комплементарности иона и комплексообразователя.

Сравнение тиакаликс[4]арена **32** и каликс[4]арена **33** выявило существенное (на 2 - 3 порядка) меньшую экстракционную способность последнего, что подтверждает предположение о принципиальности наличия в молекуле каликсарена «мягких» мостиковых атомов серы для обеспечения эффективного связывания катиона америция в карбонатно-щелочных средах.

Сравнение эффективности экстракции ^{241}Am моноалкильными производными классических каликс[n]аренов показывает, что наиболее эффективным производным является каликс[8]арен **35**, демонстрирующий коэффициенты распределения в десятки раз большие по сравнению с аналогичными производными каликс[4 и 6]аренов **33** и **34**. С учётом того, что данное производное обладает наибольшим размером макроциклической полости в ряду изученных соединений и, следовательно, большей конформационной гибкостью, оно, по всей видимости, способно «подстраиваться» под различные катионы, существуя в растворе в виде 1,2,3,4-альтернированного двойного конуса.

В случае экстракции ^{241}Am возможно связывание с молекулой каликсарена более одного катиона металла (Табл. 4.5-2). Каликс[6]арены преимущественно образуют полусольваты, в то время как каликс[8]арены - моносольваты.

Таблица 4.5-2 - Анализ логарифмических зависимостей коэффициентов распределения ^{241}Am от концентрации каликсарена

L	pH	k (R²)	M:L
Каликс[6]арены			
34 (R = n-C ₈ H ₁₇)	13,2	0,67 (0,90)	Преимущественно M ₂ L
36 (R = C ₆ H ₁₃)	13,2	0,45 (0,95)	Преимущественно M ₂ L
39 (R = (CH ₂ CH ₂ O) ₄ CH ₃)	13,2	0,48 (0,89)	Преимущественно M ₂ L
Каликс[8]арены			
35 (n-C ₈ H ₁₇)	13,0	1,15 (0,88)	Преимущественно ML
40 (R = (CH ₂ CH ₂ O) ₄ CH ₃))	13,1	1,04 (0,99)	Преимущественно ML

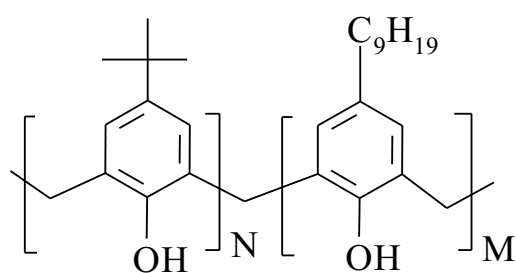
Заключение к разделу

Предположение о том, что введение в молекулу каликс[n]арена длинного структурно-гибкого полиэфирного заместителя повысит эффективность экстракции, оправдались не полностью: наиболее эффективными экстрагентами ^{137}Cs являются соединения **34** и **39** – производные каликс[6]аренов с октильным и полиэфирным заместителями в нижнем ободе. Отмечено преимущественное образование моносольватов. Результаты экстракции ^{241}Am данным рядом соединений подтвердили уже имевшееся предположение о том, что наличие в молекуле каликсарена серусодержащих «спейсеров» является принципиальным условием для эффективного извлечения ^{241}Am из карбонатно-щелочных сред. Каликс[6]арены **34**, **36** и **39** образуют с ^{241}Am преимущественно полусольваты, а каликс[8]арены **35** и **40** – моносольваты. Наиболее эффективным экстрагентом ^{241}Am является соединение **35** – каликс[8]арен с октильным заместителем в нижнем ободе – вероятнее всего, из-за своей конформационной подвижности

4.6 Экстракция ^{241}Am и ^{137}Cs из карбонатно-щелочных сред с помощью гидроксикаликсаренов с разным соотношением *пара-трет*-бутильных и *изо*-нонильных групп в верхнем ободе

Исходя из экспериментальных данных, представленных в предыдущих разделах, было сделано предположение, что перспективными для одновременного выделения ^{241}Am и ^{137}Cs могут оказаться «смешанные» *n*-алкилкаликс[8]арены с различным соотношением *трет*-бутильных и *изо*-нонильных групп в верхнем ободе.

Для проверки влияния количества *изо*-нонильных заместителей на растворимость каликсаренов и эффективность экстракции цезия и америция были синтезированы и изучены 7 окатмеров с различным соотношением *трет*-бутильных и *изо*-нонильных функциональных групп, а также 1 гексамер **ИН6**, содержащий только *изо*нонильные группы (Рис. 4.6-1). Их экстракционные свойства были изучены в сравнении с уже известными соединениями **ТБ8** и **ИН8**.



41	БН 7/1	N = 7, M = 1
42	БН 6/2	N = 6, M = 2
43	БН 5/3	N = 5, M = 3
44	БН 4/4	N = 4, M = 4
45	БН 3/5	N = 3, M = 5
46	БН 2/6	N = 2, M = 6
47	БН 1/7	N = 1, M = 7
	ИН8	N = 0, M = 8
	ТБ8	N = 8, M = 0
	ИН6	N = 0, M = 6

Рисунок 4.6-1 - Структурные формулы функционализированных каликс[8]аренов 41 – 47 (**БН N/M**), а также их аналогов **ТБ8**, **ИН8** и гексамера **ИН6**

Растворимость данных соединений в ТХЭ составляет 0,01 - 0,08 моль/л, при том, что аналог **ТБ8** проявляет максимальную растворимость всего 0,0035 моль/л. При изучении влияния растворителя на экстракционную способность каликс[8]аренов **ТБ8** и **ИН8** было отмечено, что замена *трет*-бутильных групп на *изо*-нонильные приводит к значительному увеличению растворимости каликсаренов в неполярных и малополярных

растворителях: лучше всего это проявилось в *n*-гексане, где соотношение растворимости **ТБ8** и **ИН8** превысило 10^4 . Менее заметный эффект был отмечен в тетрахлорметиле (> 250) и тетрахлорэтилене (~ 40).

Основные результаты экстракции

На Рис. 4.6-2 представлена типичная для фенолов зависимость D_{Cs} от pH водной фазы с максимумом в области pH 13 – 14: сначала наблюдается увеличение значений D_{Cs} , связанное с диссоциацией фенольных групп, а затем – спад, обусловленный конкурентной экстракцией натрия.

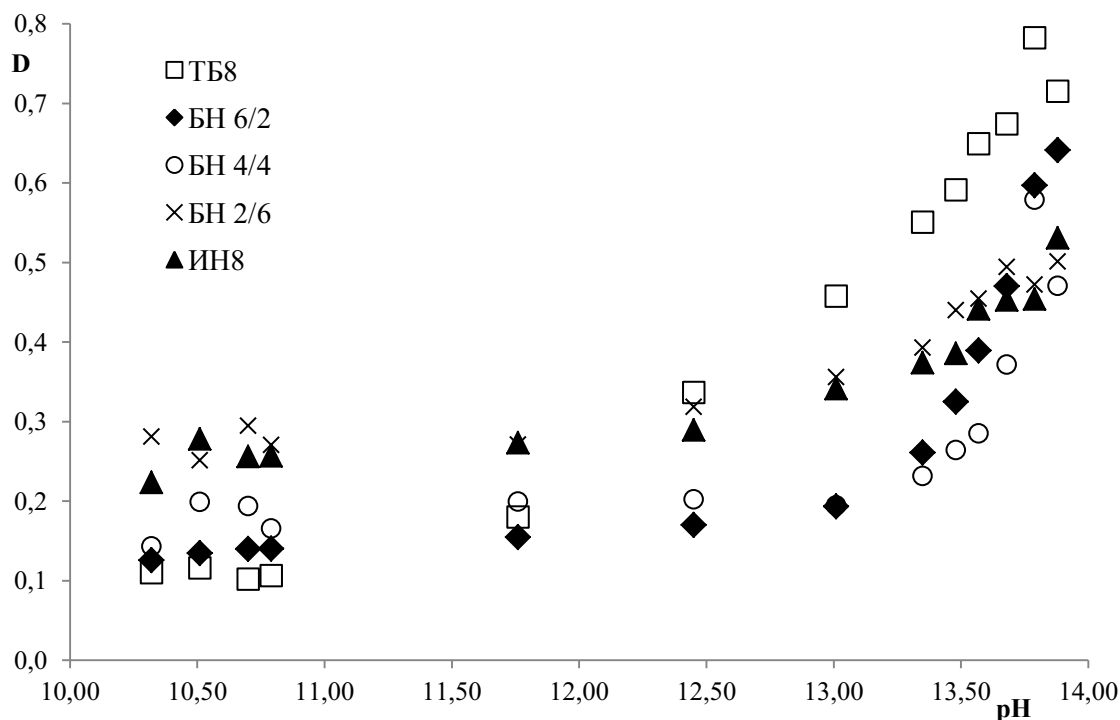


Рисунок 4.6-2 - Экстракция ^{137}Cs ($+ 10^{-5}$ моль/л стаб. Cs) из карбонатно-щелочных сред 0,01 моль/л растворами соединений **42** (БН 6/2), **44** (БН 4/4), **46** (БН 2/6), а также **ТБ8** и **ИН8** в тетрахлорэтилене

Как видно из графиков, разница в коэффициентах распределения ^{137}Cs между **ТБ8** и **ИН8** меньше двух единиц.

Сравнение свойств октамера **ИН8** и гексамера **ИН6** показало, что уменьшение полости каликсарена с 8 до 6 фенольных колец способствует повышению экстракционной эффективности по отношению к ^{137}Cs : разница в значениях D_{Cs} между

ИН6 и **ИН8** составляет около 15 – 20 при низких рН, с ростом рН уменьшаясь до 5 (Рис. 4.6-3).

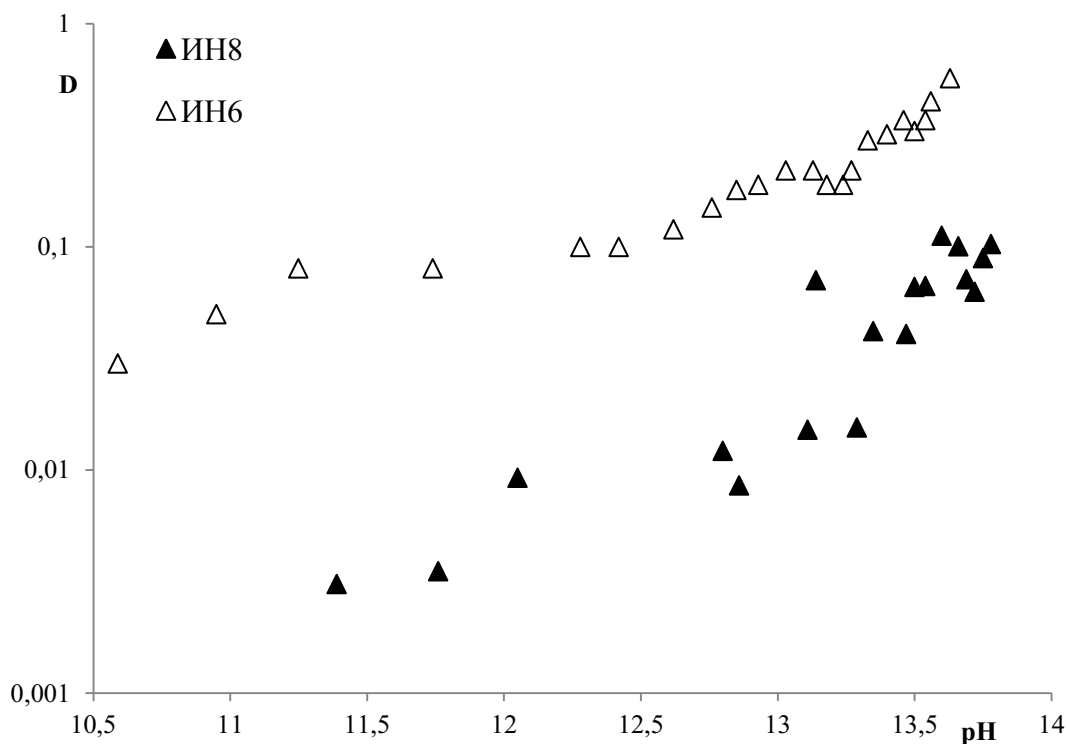


Рисунок 4.6-3 - Экстракция ^{137}Cs (+ 10^{-5} моль/л стаб. Cs) из карбонатно-щелочных сред 0,01моль/л растворами октамера **ИН8** и гексамера **ИН6** в тетрахлорэтилене

Для оценки состава сольватов, образуемых каликсаренами с радионуклидами в органической фазе, был использован метод сдвига равновесия в интервале концентраций экстрагента 0,02 – 0,001 моль/л. Анализ полученных данных представлен в Табл. 4.6-1.

Таблица 4.6-1 - Анализ логарифмических зависимостей коэффициентов распределения ^{137}Cs от концентрации каликсарена

L	pH	$k (R^2)$	M:L
ТБ8	13,7	0,68 (0,97)	Преимущественно M_2L
42 (БН 6/2)	13,9	0,88 (0,99)	$ML + M_2L$
44 (БН 4/4)	13,9	0,80 (0,99)	$ML + M_2L$
46 (БН 2/6)	13,9	0,64 (0,99)	Преимущественно M_2L
ИН8	13,9	0,74 (0,98)	$ML + M_2L$
ИН6	13,3	0,83 (0,91)	$ML + M_2L$

Из данных, приведённых в Табл. 4.6-1, видно, что коэффициенты распределения хорошо (R^2 0,87 – 0,99) аппроксимируются прямыми в билогарифмических координатах. Значения кажущихся сольватных чисел находятся в интервале 0,64 – 0,88, что свидетельствует о преимущественном образовании в органической фазе сольватов цезия вида ML и M_2L как *n*-алкилкаликс[8]аренами, так и *n*-алкилкаликс[6]ареном.

Изотермы экстракции для «смешанных» каликс[8]аренов были получены только для цезия, так как растворимость $Am(III)$ и его стабильных аналогов – РЗЭ – в карбонатно-щелочных средах очень низкая. Метод насыщения дает иные составы экстрагируемых сольватов цезия с *n*-алкилкаликс[8]аренами (Рис. 4.6-4): до 4 катионов цезия связывается с молекулой каликсарена.

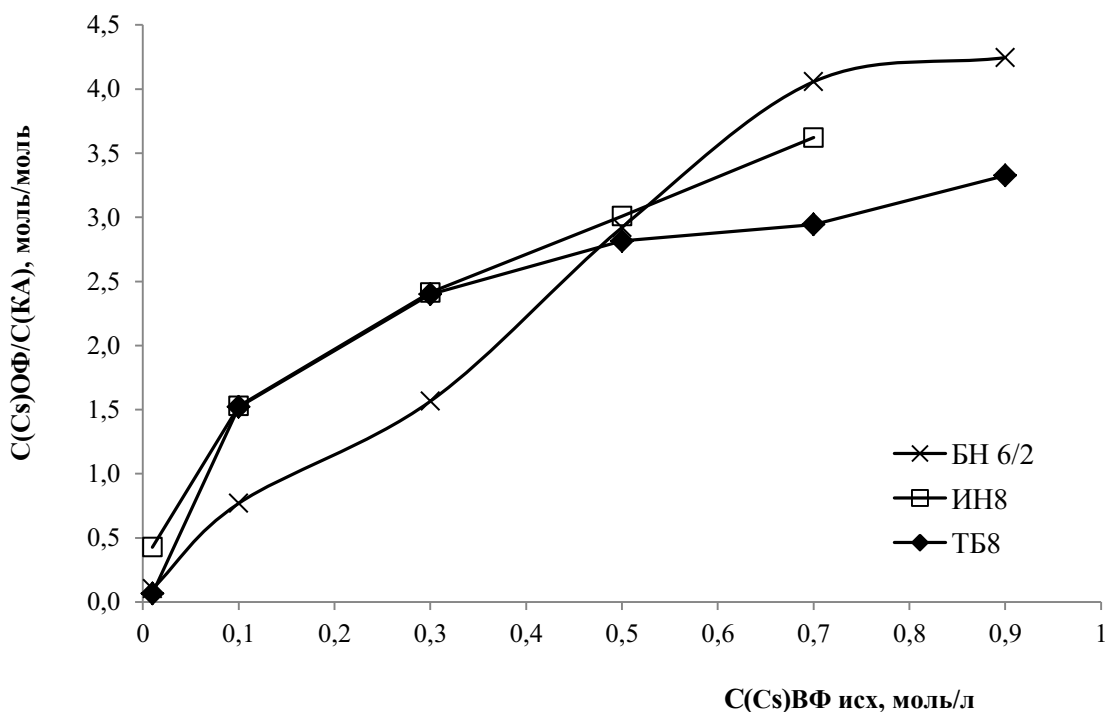


Рисунок 4.6-4 – Изотерма экстракции цезия соединениями **ТБ8**, **ИН8** и **БН 6/2**
(42)

Такой результат не является неожиданным, поскольку катион цезия теоретически может образовывать феноляты со всеми 8 гидроксильными группами каликс[8]арена.

Америций экстрагируется при более низких значениях pH , так как образует при высоких pH очень прочные гидроксокомплексы. При этом отмечено, что, как и в случае с цезием, постепенная замена *трет*-бутильных групп в каликс[8]арене на изононильные приводит к снижению экстракции (Рис. 4.6-5).

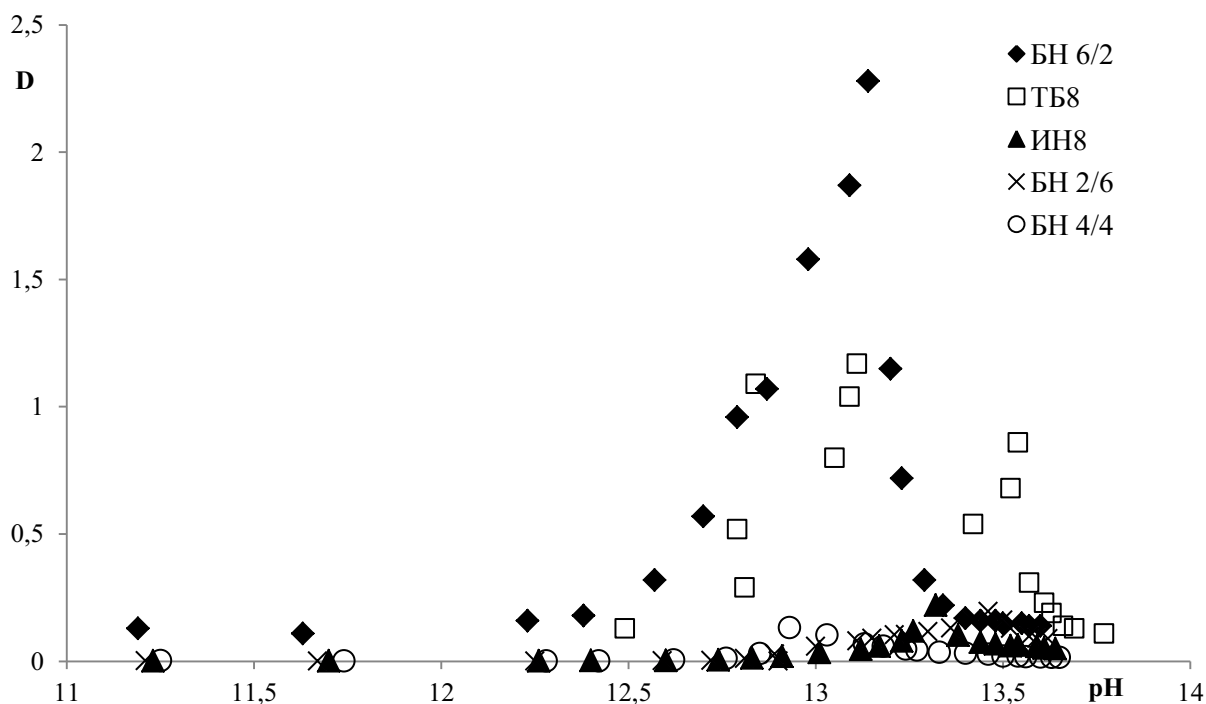


Рисунок 4.6-5 - Экстракция ^{241}Am из карбонатно-щелочных сред 0,01 моль/л растворами *n*-алкилкаликс[8]аренов в тетрахлорэтилене

Америций лучше всего экстрагируется каликсареном **БН 6/2** с двумя изононильными группами ($D_{\text{Am}} = 2,28$), что всё равно незначительно отличается от значений для **ТБ8** ($D_{\text{Am}} = 1,17$), а разница в коэффициентах распределения между **БН 6/2** и **БН 4/4** превышает 20.

Как и в случае экстракции цезия, уменьшение степени конденсации *n* с 8 (**ИН8**) до 6 (**ИН6**) ведёт к увеличению эффективности экстракции америция с некоторым смещением максимума в менее щелочную область (рН 13,3 вместо 13,8). Разница в значениях D_{Am} составляет около 7 (Рис. 4.6-6).

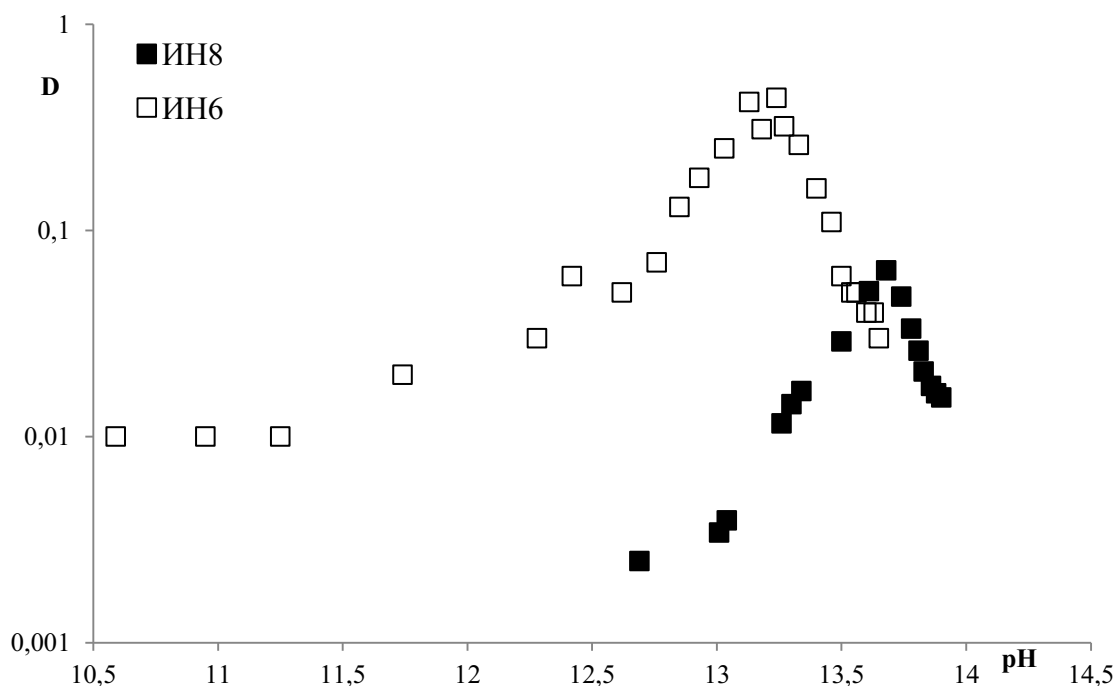


Рисунок 4.6-6 - Экстракция ^{241}Am из карбонатно-щелочных сред 0,01 моль/л растворами гексамера **ИН6** и октамера **ИН8** в тетрахлорэтилене

Оценка состава образующихся в органической фазе сольватов представлена в Табл. 4.6-2.

Таблица 4.6-2 - Анализ логарифмических зависимостей коэффициентов распределения ^{241}Am от концентрации каликсарена

L	pH	$k (R^2)$	M:L
ТБ8	13,80	0,95 (0,94)	ML
42 (БН 6/2)	13,34	0,81 (0,99)	Преимущественно ML
44 (БН 4/4)	13,13	0,50 (0,87)	M_2L
46 (БН 2/6)	13,52	0,68 (0,95)	Преимущественно M_2L
ИН8	13,80	0,75 (0,96)	ML + M_2L
ИН6	13,33	0,74 (0,93)	ML + M_2L

Данные Табл. 4.6-2 показывают, что *пара-трет*-бутильный октамер **ТБ8** образует с ^{241}Am в основном моносольваты, в то время как изо-нонильный окта-и гексамер — смесь ML и M_2L . Для «смешанных» производных типа **БН М/Н** с увеличением

количества изононильных групп возрастает вероятность образования в органической фазе сразу нескольких форм сольватов: ML и M_2L .

При экстракции из азотнокислых сред уже было показано, что агрегация молекул каликсарена в органической фазе способствует возрастанию эффективности экстракции (Глава 3, мицеллярная экстракция). Переход от тетрахлорэтилена в менее сольватирующий дихлорметан (ДХМ) позволил дифференцировать поведение **ТБ8** и **ИН8** в органической фазе (Рис. 4.6-7, 4.6-8).

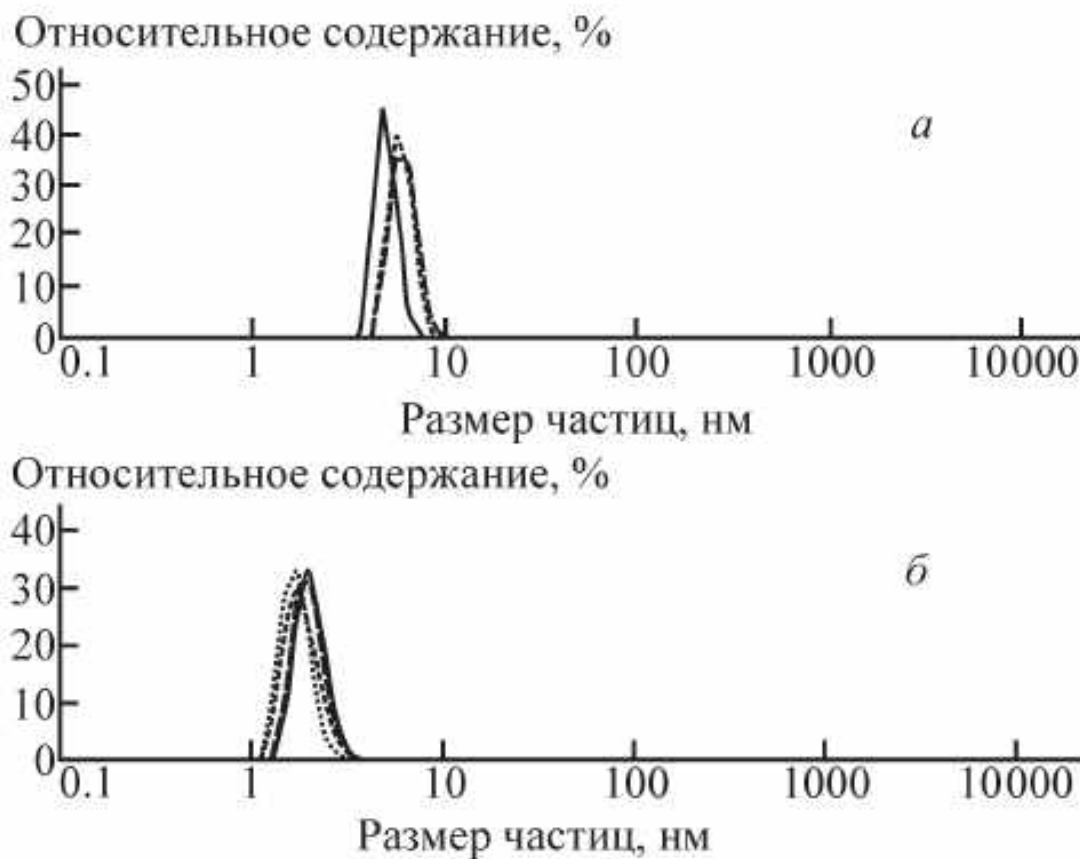


Рисунок 4.6-7 - Распределение частиц, образующихся в органической фазе двухфазной системы « C_2Cl_4 – вода» при $pH = 13,5$
a – **ТБ8**, *б* – **ИН8**. Разные кривые отвечают разным опытам

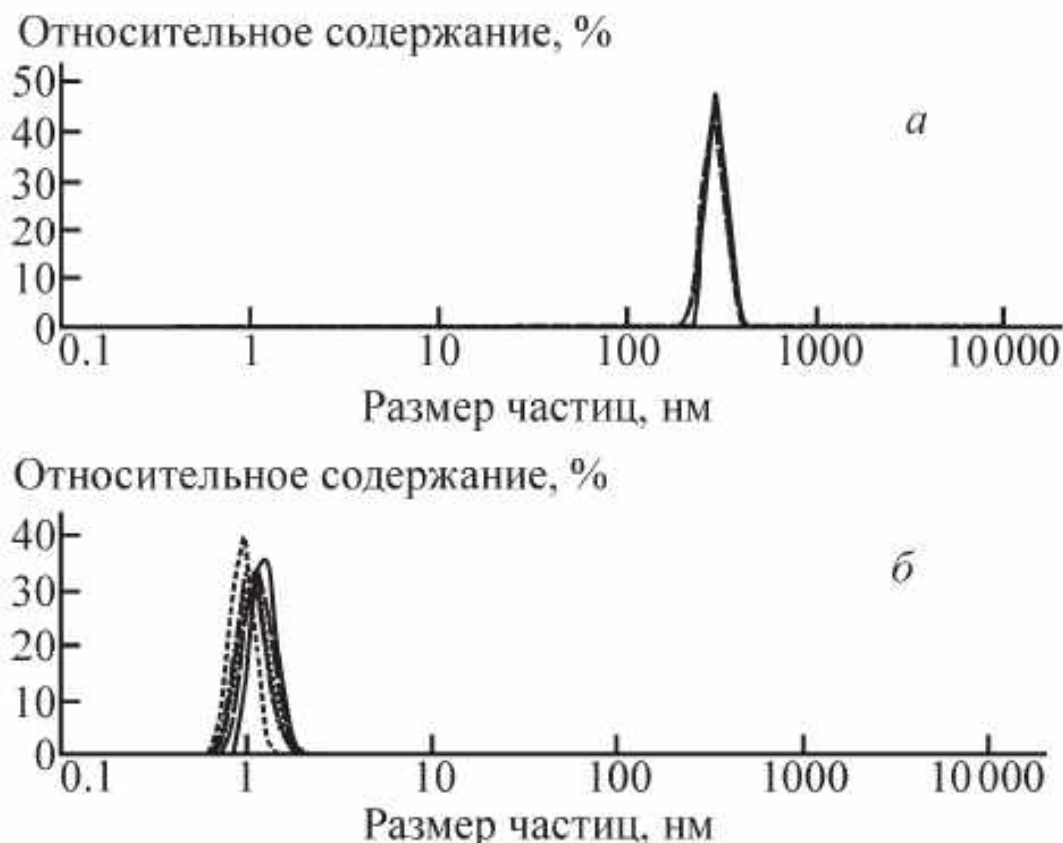


Рисунок 4.6-8 - Распределение частиц, образующихся в органической фазе двухфазной системы « C_2Cl_4 – вода» при $pH = 13,5$
a – **ТБ8**, *б* – **ИН8**. Разные кривые отвечают разным опытам

Методом ДРС было установлено, что изо-нонильный каликсарен **ИН8** существует в разбавителе в виде мономерных частиц с диаметром $1,3 \pm 0,5$ нм в ДХМ и $1,9 \pm 0,5$ нм – в ТХЭ. Для **ТБ8** отмечено резкое усиление агрегационных процессов и, как следствие – образование крупных агрегатов, размер которых существенно зависит от pH водной фазы и составляет 137 ± 1 при $pH = 11,4$ и 287 ± 3 при $pH = 13,5$.

Ещё одним подтверждением такого поведения каликсаренов стал тот факт, что для свежеприготовленных растворов «смешанного» каликсарена **БН 6/2** отмечается меньшая эффективность экстракции радионуклидов, чем для выдержанных: разница в значениях D_{Am} при экстракции свежеприготовленным и постоявшим в течение 15 часов при температуре $+5$ °С раствором каликсарена **БН 6/2** составляет 4 – 5 раз. Это согласуется с предположением о том, что агрегация молекул экстрагента с течением времени повышает его экстракционную способность: размеры агрегатов каликсарена **БН 6/2** в ТХЭ при $pH = 13,5$ составляют порядка 1 нм, а в выдержанном укрупняются до $8,0 \pm 1,2$ нм (Рис. 4.6-9).

При этом каликсарены данного ряда, содержащие 4 и более изо-нонильных групп, находятся в растворах преимущественно в мономерной форме.

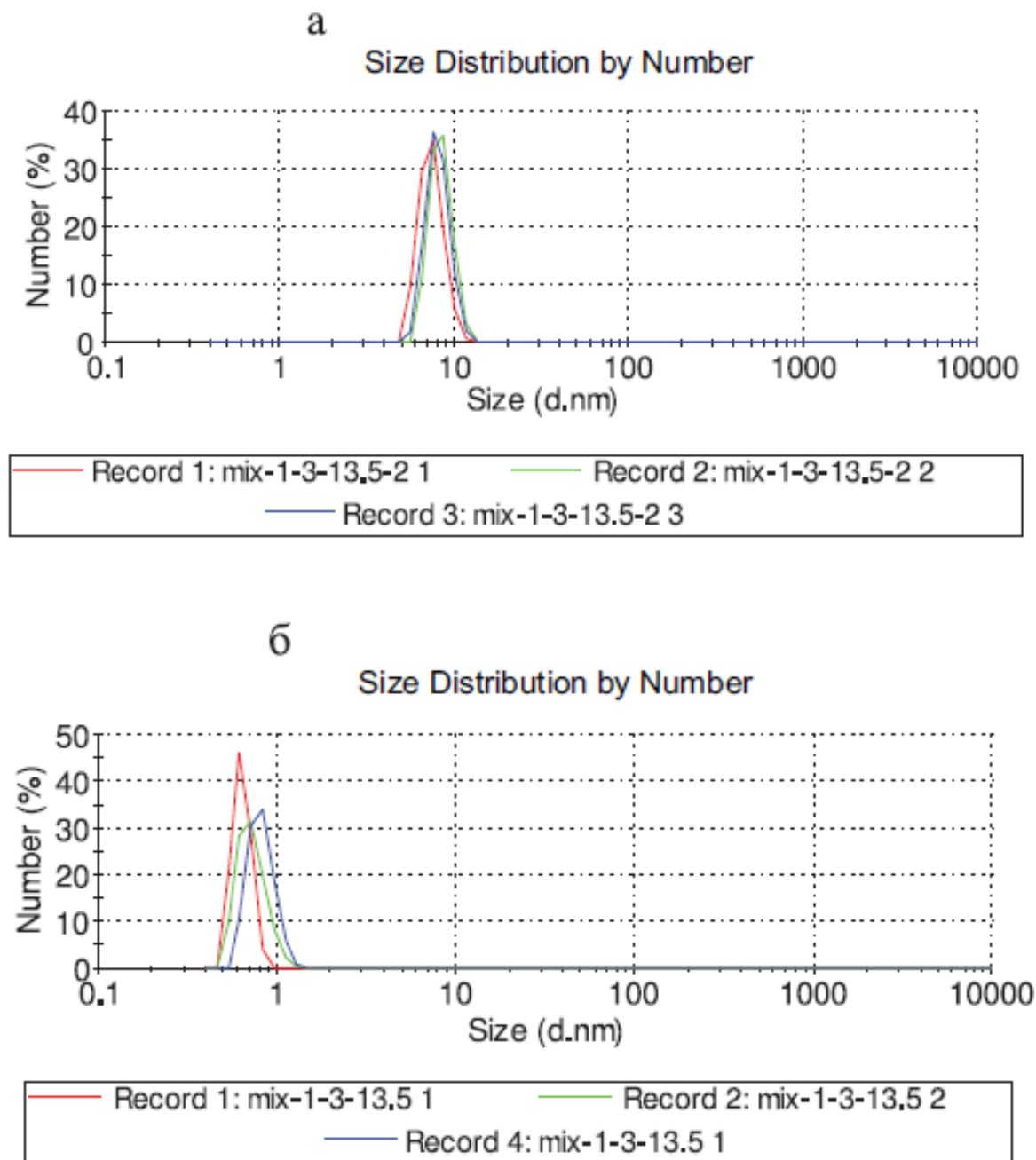


Рисунок 4.6-9 - Распределение по размерам частиц, образующихся в органической фазе двухфазной системы «БН 6/2 в тетрахлорэтилен – вода» при $pH = 13,5$

а) через 15 часов; б) свежеприготовленный раствор

Заключение к разделу

Экспериментально установлено, что постепенная замена *трет*-бутильных заместителей в каликс[8]арене на изононильные приводит к падению экстракционной

способности данных соединений. Для ^{241}Am наиболее эффективным экстрагентом является каликсарен **БН 6/2** с 2 изононильными группами ($D = 2,28$). Разница в значениях коэффициентов распределения D между соединениями **БН 6/2** и **БН 4/4** более 20. Изучение агрегационных свойств систем на основе данного ряда каликсаренов показало, что соединение **ИН8** существует в виде мономерных частиц в различных органических разбавителях. Соединение **ТБ8**, наоборот, представляет собой крупные агрегаты, размеры которых существенно варьируются в зависимости от pH водной фазы. Наиболее эффективное производное ряда, каликсарен **БН 6/2**, с течением времени агрегируется в органической фазе, что в целом повышает экстракционные свойства системы. Его аналоги, содержащие 4 и более изононильных групп, не склонны к образованию крупных агрегатов и существуют преимущественно в виде мономеров.

ГЛАВА 5 ИСПЫТАНИЯ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ КАЛИКСАРЕНОВ НА РЕАЛЬНЫХ ВАО

5.1 Экстракционные системы для азотнокислых сред

Для проверки принципиальной возможности применения экстрагентов на основе каликсаренов для переработки азотнокислых ВАО был выбран каликс[4]арен-дипропилфосфиноксид **C67**. В процессах жидкостной экстракции он проявил высокие экстракционные свойства, а его растворимость в воде позволила разработать схему мицеллярной экстракции радионуклидов из азотнокислых сред.

Растворы ВАО для проведения испытаний

Поскольку использование в экспериментах непосредственно рафината PUREX-процесса связано работой в высоких активностях (несколько десятков Ки/л) и возможно только в горячих камерах, а последующее γ -спектральное определение РЗЭ и америция осложнено высокой активностью изотопов цезия, для проведения испытаний были выбраны более удобные для работы растворы ВАО:

- **продукт 914** - выдержанный рафинат PUREX-процесса после частичного фракционирования и удаления основного количества цезия и стронция, содержащий высокие концентрации РЗЭ и актинидов, а также технеций и палладий. Его состав приведен в Табл. 11 Приложения.

- **продукт М-3** – рафинат PUREX-процесса, полученный в результате экспериментальных работ с использованием свежееоблученного топлива и содержащий короткоживущие изотопы рутения. Его состав также приведен в Табл. 12 Приложения.

Раствор ВАО для непосредственного проведения тестов был получен смешением 4,25 мл *продукта 914* с 0,5 мл *продукта М-3* и 1,5 мл воды. Эксперименты с этим ВАО проводились в тяжелых перчаточных боксах, а не в горячих камерах, что позволило лучше контролировать операции экстракции и реэкстракции.

Для перевода рутения в экстрагируемые формы исходный раствор ВАО нитрозировали раствором нитрита натрия. Нитрозирование проводили в мерной колбе на 50 мл (с удлиненной горловиной). В колбу вносили 7 мл реального ВАО и при перемешивании (во избежание бурного выделения NO_2) в течение одной минуты

добавляли 4 мл раствора NaNO_2 с концентрацией 8,3 моль/л. Колбу погружали в водяную баню с температурой 85 – 95 °С. Нагревали в течение 30 минут, изредка помешивая до полного прекращения выделения бурых паров. После охлаждения раствора в нём определяли содержания остаточной азотной кислоты титриметрическим методом с индикатором бромкрезоловым зеленым. Для дальнейших опытов использовали раствор ВАО с остаточным содержанием азотной кислоты 0,47 моль/л.

Результаты анализа раствора ВАО, использованного для проведения теста приведены в Табл. 5.1-1.

Таблица 5.1-1 - Состав реального ВАО, использованного в «горячем» тесте

Элемент	Содержание, мг/л	Радионуклид	Содержание, Бк/л
Сумма РЗЭ	1 200	^{241}Am	$5,9 \cdot 10^9$
Fe	200	^{244}Cm	$3,8 \cdot 10^9$
Na	65 000	^{154}Eu	$5,7 \cdot 10^9$
U	100	^{155}Eu	$1,3 \cdot 10^9$
Tc	69	^{144}Ce	$3,9 \cdot 10^9$
Pd	186	^{103}Ru	$5,0 \cdot 10^8$
Zr	100	^{106}Ru	$2,1 \cdot 10^8$
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	300	^{95}Zr	$1,5 \cdot 10^9$
HNO_3	0,8 моль/л	^{95}Nb	$3,1 \cdot 10^9$
		Общая α -активность	$9,4 \cdot 10^9$

5.1.1 Испытания варианта экстракционного выделения радионуклидов с использованием системы на основе каликсарена С67 в м-НБТФ

Испытания проводили в условиях полупротивотока, позволяющего в статических условиях смоделировать насыщение экстрагента извлекаемыми элементами, достигаемое в динамических испытаниях. Опыт состоял из двух частей:

- насыщение экстрагента путем последовательных контактов со свежими порциями ВАО (Е1 - Е2) с последующей промывкой экстракта и реэкстракцией радионуклидов,
- исчерпывающе извлечение радионуклидов из ВАО путем последовательных контактов со свежими порциями экстрагента (Е1, Е3, Е4).



Рисунок 5.1.1-1 - Принципиальная схема проведения испытания экстракционной системы на основе каликсарена **C67**

Таблица 5.1.1-1 - Соотношения объемов органической и водной фаз на операциях «горячего» теста

Операция	E1	E2	E3	E4	Промывка экстрагента	R1	R2	R3	Промывка обратного экстрагента
Соотношение О:В	1,67	1,33	1,13	1,0	1,3	1,25	1,1	0,85	0,8

На первой операции экстракции E1 наблюдалось очень плохое расслаивание фаз и концентрацию кислоты в реальном ВАО пришлось увеличить до 0,8 моль/л путем добавления 9 моль/л HNO_3 . После этого скорость расслаивания фаз увеличилась до приемлемых значений.

На операциях промывок и реэкстракции проблем с разделением фаз не наблюдалось, но скорость расслаивания была невысокой.

Анализы полученных проб были выполнены сотрудниками и лабораторий ЦЗЛ ФГУП ПО «МАЯК».

Активность в пробах определялась радиометрическими методами анализа с погрешностью $\pm 20\%$. Измерения α -активности проводились на α -спектрометре СЕА01 ППД с полупроводниковым кремневым детектором ДКС по собственной стандартизированной методике.

Суммарная активность β -излучателей, а также активность ^{90}Sr измерялись на спектрометре энергий β -излучения в комплекте со сцинтилляционным блоком детектирования (СЕГ02СЦ) по собственной стандартизированной методике.

Гамма-спектрометрический анализ был проведен по собственной стандартизированной методике на спектрометре энергий ионизирующего излучения СЕГ01 ППД с полупроводниковым блоком детектирования ДГДК80 В с энергетическим разрешением 4 кэВ по линии 1332 кэВ ^{60}Co .

Химический анализ на катионы проводился методом эмиссионного спектрального анализа на призмных спектрографах ДФС и СТЭ1.

Результаты анализа проб, полученных в «горячем» тесте, приведены в Табл. 13 Приложения.

Коэффициенты распределения радионуклидов на операциях насыщения и истощения, рассчитанные по экспериментальным данным, приведены в Табл. 5.3. Два значения приведены в случае использования разных методов определения или данных по разным изотопам элемента.

Таблица 5.1.1-2 - Коэффициенты распределения радионуклидов на операциях экстракции

Операция	Коэффициенты распределения радионуклидов								
	²⁴¹ Am	²⁴⁴ Cm	¹⁵⁴⁺¹⁵⁵ Eu	¹⁴⁴ Ce	¹⁰³⁺¹⁰⁶ Ru	⁹⁹ Tc	Pd	⁹⁵ Zr	⁹⁵ Nb
E2	0,51	1,4	1,75	0,3	0,17	2,0	0,66	70	7,0
	1,4		1,72						
E3	3,6	3,3	4,7	0,64	0,26	1,4	3,0	0,64	1,3
			4,3						
E4	-	-	100	2,0	0,28	4,2	4,4	0,3	1,3
E2* мод.	3,0	-	8,0	-	-	2,5	-	-	-

* – при 0,53 моль/л HNO₃ в модельном ВАО.

Данные, приведенные в Табл. 5.1.1-2, свидетельствуют о достаточно эффективной экстракции всех целевых радионуклидов, за исключением рутения. Так как в ходе эксперимента кислотность исходного ВАО пришлось увеличить до 0,8 моль/л вместо 0,5 моль/л, это могло вызвать снижение коэффициентов распределения рутения до 0,2-0,3. Следует отметить монотонное возрастание коэффициентов распределения большинства радионуклидов по операциям экстракции E2 - E4, связанное с уменьшением концентрации извлекаемых элементов. Исключением являются только цирконий и ниобий, которые хорошо экстрагируются только на первой ступени экстракции E1. Обычно это связано с наличием трудно экстрагируемых форм радионуклидов и характерно для циркония.

Распределение радионуклидов по продуктам технологической схемы наглядно представлено на Рис. 5.1.1-2 и 5.1.1-3.

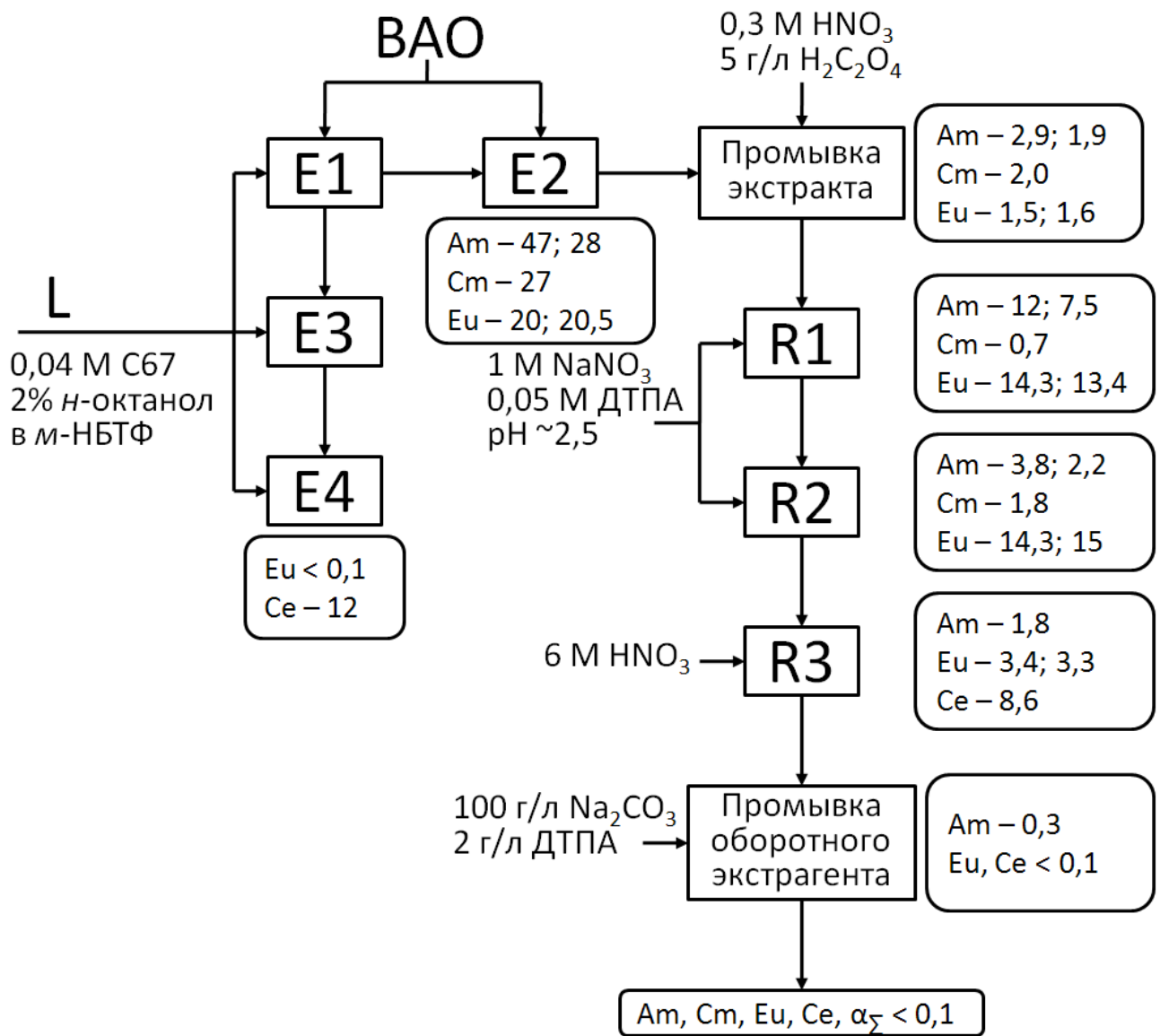


Рисунок 5.1.1-2 - Распределение радионуклидов (в % от исходного) в «горячем» тесте

Основные выводы по результатам испытаний

На стадии экстракции следует отметить высокую степень извлечения наиболее опасных компонентов ВАО - α -радионуклидов. За три контакта из ВАО извлечено около 99,9% общей α -активности. Из остальных радионуклидов плохо извлекаются рутений (на 60-70 %) и церий (на 90%). Полноту извлечения технеция и палладия трудно определить точно из-за аналитических проблем, но она явно выше 99%.

Таким образом, предложенный экстрагент обеспечивает эффективную совместную экстракцию актинидных, лантанидных элементов, технеция и палладия из реального ВАО.

Материальный баланс по операциям реэкстракции свидетельствует о больших потерях актинидных и редкоземельных элементов (Табл. 5.1.1-3). При этом полнота реэкстракции всех радионуклидов (за исключением рутения) выше 99%, и оборотный экстрагент практически не содержит активности. Можно предположить, что потери РЗЭ и актинидов произошли на операциях их разделения раствором комплексона. Данная проблема требует дополнительного изучения.

Результаты испытаний свидетельствуют о высокой эффективности предложенного варианта промывки экстракта кислым раствором щавелевой кислоты, обеспечивающей полное удаление циркония и ниобия. Небольшие потери палладия на промывке не представляют опасности, так как промывка объединяется с исходным ВАО.

Практически отсутствуют радионуклиды и в карбонатном регенерирующем растворе, что подтверждает полноту реэкстракции всех целевых элементов растворами комплексона и азотной кислотой.

Таким образом, проведенные испытания подтвердили принципиальную возможность использования разработанного экстракционного процесса на основе фосфорилированного каликс[4]арена **С67** для совместного выделения актинидов, лантанидов, технеция и палладия из реального ВАО. При этом существует необходимость повышения эффективности извлечения рутения и оптимизации условий разделения актинидов и лантанидов.

5.1.2 Испытания варианта осадительного выделения радионуклидов с использованием каликсарена С67

Предварительные исследования мицеллярных систем, выполненные на модельных растворах и описанные в Главе 3, показали, что процесс осадительного выделения радионуклидов характеризуется достаточно быстрой кинетикой, равновесие устанавливается за 10 минут, коэффициенты распределения европия при осаждении гораздо выше, чем при экстракции, а вид кислотной зависимости практически одинаков. Если же проводить сравнение экстракции и осаждения по процентам извлечения европия, то степени извлечения европия для экстракции и осаждения становятся близкими. При этом в осадке на 1 моль каликсарена приходится примерно 2 моль европия, а при экстракции – на 1 моль европия приходится 2 моль каликсарена. Таким образом, осадительный метод выделения радионуклидов с использованием каликсаренов с регулируемой гидрофильностью может быть использован для очистки кислых ВАО. Для проверки работоспособности этого метода были проведены испытания с использованием реального ВАО.

Испытания проводились в условиях, максимально приближенных к условиям экстракционного теста. В качестве реагента-осадителя был использован каликсарен С67 и тот же самый исходный ВАО, что и в экстракционном тесте.

Опыт предусматривал исчерпывающе извлечение радионуклидов из ВАО путем двух последовательных операций осаждения радионуклидов путем добавления свежих порций осадителя (Осаждение 1 и Осаждение 2). Количество осадителя (0,2 моль/л раствора С67 в воде) было в 10 раз меньше количества ВАО, что соответствовало «формальной» конечной концентрации каликсарена 0,02 моль/л.

Схема опыта представлена на Рис. 5.1.2-1.

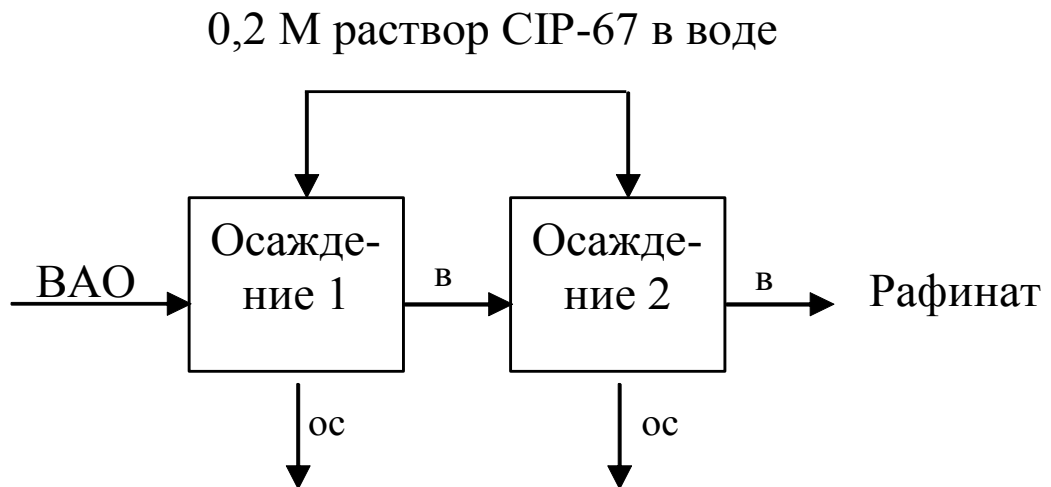


Рисунок 5.1.2-1 - Схема проверки осадительного метода выделения радионуклидов из реального ВАО

Результаты анализа полученных в ходе теста проб приведены в Табл. 5.1.2-1. Данные о содержании радионуклидов в рафинате (в % от исходного) рассчитаны с учетом 20% разбавления исходного ВАО в процессе осаждения.

Таблица 5.1.2-1- Результаты анализа проб, полученных в «горячем» тесте, Бк/л ($\times 10^8$)

Продукт	γ - спектр								$\alpha_{\text{общ.}}$	α - спектр		Тс, мг/л
	^{241}Am	^{155}Eu	^{154}Eu	^{144}Ce	^{103}Ru	^{106}Ru	^{95}Zr	^{95}Nb		^{241}Am	^{244}Cm	
Исх. ВАО	59,2	13	56,6	39,2	4,95	2,05	15,2	31	94	56	38	68,4
Рафинат	43,9	9,13	42,5	24,4	2,73	1,22	$\leq 0,001$	1,15	33	20	13	10,1
% от исх.	94	88	94	77	68	74	< 1	5	44	43	40	18

Видно, что полностью осаждаются цирконий и ниобий и значительной степени – технеций. Степень осаждения америция и РЗЭ значительно ниже.

В Табл. 5.1.2-2 представлено сравнение полученных данных с результатами с опыта по экстракционному выделению радионуклидов из этого же ВАО.

Таблица 5.1.2-2 - Сравнение полноты извлечения радионуклидов из реального ВАО методом осаждения и экстракцией

Радионуклид	Извлечение, в % от исходного		
	Осаждение, 2 контакта, 0,02 моль/л С67	Экстракция, 1 контакт 0,04 моль/л С67 (расчет)*	Экстракция, 3 контакта 0,04 моль/л С67
$^{155+154}\text{Eu}$	10	70	> 99
^{144}Ce	23	30	88
^{241}Am	6 57 (по данным α - спектрометрии)	70	> 99
$\alpha_{\text{общ.}}$	56	80	> 99
$^{103+106}\text{Ru}$	30	20	60
^{95}Zr	> 99	96	90
^{95}Nb	95	80	95
Tc	82	70	> 98

* - «Формальная» концентрация С67 при осаждении была в 2 раза ниже, чем при экстракции. То есть 2 последовательные осадительные операции по эффективности соответствовали 1 операции экстракции. Но прямых данных по извлечению радионуклидов за 1 экстракционную операцию нет, поэтому приведены данные, рассчитанные по результатам анализа других проб.

Основные выводы по результатам испытаний

Полученные данные (Табл. 5.1.2-2) показали, что церий и рутений извлекаются в осадительном и экстракционном тестах с близкой эффективностью. В случае циркония, ниобия и технеция эффективность осаждения выше, чем экстракции. При этом америций и европий хорошо извлекаются из ВАО экстракционным способом и практически не извлекаются осадительным.

Таким образом, проведенные испытания подтвердили принципиальную возможность применения разработанного осадительного процесса с использованием фосфорилированного каликс[4]арена С67 для выделения радионуклидов из реального ВАО.

5.2 Экстракционные системы для карбонатно-щелочных сред

В качестве потенциальных экстрагентов для проверки их работоспособности в условиях переработки реальных щелочных ВАО были предложены соединения **ТКА**, **БН 6/2** и **ИН6**.

5.2.1 Влияние разбавителя на радиолитическую устойчивость экстракционных систем на основе каликсаренов

Важной частью внедрения экстрагента в промышленность является его испытание на модельных растворах ВАО и в условиях облучения. Имеющиеся библиографические данные на счёт каликсаренов очень противоречивы: так, в работе [263] говорится о высокой радиационной стойкости *n*-трет-бутил-тиакаликс[4]арена **ТКА** вплоть до 1 МГр. При этом в работе [264] экстракционные смеси на основе этого каликсарена признаны неустойчивыми: 99% экстрагента в ДХЭ распадаются уже при 10 кГр, а около 60% экстрагента в циклогексаноне - при 100 кГр. Некоторые исследователи отмечают, что в кислых средах ($\text{pH} = 2 - 4$) происходит повышение экстракционной способности **ТКА** по отношению к америцию [263]. Это объясняется возможным окислением сульфидных мостиков до сульфоновых при облучении. Недавние исследования [254] показали, что как *n*-трет-бутил-каликс[4]аренсульфон, так и возможный продукт его разложения, 2,2'-сульфонилбис(4-(трет-бутил)фенол), экстрагируют америций с коэффициентами распределения в тысячу раз ниже, чем **ТКА**.

Предварительные исследования влияния облучения на целостность молекулы **ТКА** и ее экстракционную способность показали, что выбор разбавителя вносит значительный вклад в целостность каликсарена. Например, γ -облучение 0,0002 моль/л раствора **ТКА** в *m*-НБТФ в присутствии щелочной водной фазы приводит к глубокой деградации разбавителя с появлением интенсивно окрашенных продуктов радиолиза. Это затрудняет применение таких систем в промышленных целях. Для дальнейших экспериментов был выбран тетрахлорэтилен (ТХЭ): он подходит для хроматографических и спектральных исследований и по структуре близок к гексахлорбутадиену, применяемому в качестве разбавителя в промышленных процессах. Расчет степени распада экстрагента, основанный на предположении, что концентрация сульфат-иона в водной фазе после облучения может отражать 100%-ный распад

молекулы тиакаликсарена с разрушением всех четырех серных мостиков, дает около 20% почти при дозах менее 200 кГр. Значения коэффициентов распределения америция в этих условиях действительно значительно увеличиваются, это может быть связано с возможным образованием продукта частичной деструкции **ТКА** 2,2'-тиобис(4-(*трет*-бутил)фенола), который экстрагирует америций с той же эффективностью. Для сравнения происходящих под действием излучения процессов была выбрана экстракционная система на основе **ТБ8**, о котором известно, что он является радиационно устойчивым в широких пределах экспериментальных условий.

Облучение экстрагентов проводилось на ФГУП ПО «Маяк» на установке γ -облучения «Исследователь» с источником ^{60}Co (суммарная активность $6,1 \times 10^{14}$ Бк, максимальная мощность экспозиционной дозы γ -излучения в центре операционной камеры - 14 кГр/ч).

Было облучено 14 образцов разного состава (Табл. 14 в Приложении). Четыре из них представляли собой растворы **ТКА** в тетрахлорэтилене (№ 2, 3, 5 и 6), контактирующие с соответствующей водной фазой, шесть из них - растворы **ТБ8** в тетрахлорэтилене (№ 7, 8, 10, 11, 13 и 14) в контакте с водной фазой четыре образца состояли только из чистого разбавителя (№ 1, 4, 9, 12), контактирующего с водной фазой. Объем каждой органической фазы составлял 5 мл, объем каждой водной фазы составлял 4 мл.

Органическую и водную фазы помещали в ампулу, продуваемую аргоном в течение 10 минут перед пайкой. Содержимое запаянных ампул интенсивно перемешивали в течение 3 минут, а затем ампулы вместе с цериевым дозиметром помещали в облучательную установку в горизонтальном положении для достижения более равномерного облучения всех ампул. После облучения повторяли интенсивное перемешивание ампул и производили визуальное описание содержимого (помутнение, изменение цвета, газообразование и т.д.) после расслоения фаз.

Одновременно было приготовлено несколько эталонных необлученных образцов (растворы **ТКА** или **ТБ8** в тетрахлорэтилене и чистый тетрахлорэтилен в контакте с водной фазой № А1, В1 и С1). Эту серию образцов вскрывали после окончания облучения и анализировали на содержание сульфат- и хлорид-ионов. Также было проведено изучение экстракции америция и цезия с этими образцами. Чтобы увидеть, есть ли какое-либо влияние контакта водной фазы на экстракционную способность

каликсаренов, непосредственно перед экспериментами по экстракции были приготовлены 2 образца свежей органической фазы (№ A0 и B0).

Анализ всех образцов (облученных и контрольных) проводился в течение нескольких дней, чтобы исключить изменение состава образцов со временем.

Исследование экстракции проводили как для облученных, так и для контрольных образцов: после разделения органические фазы использовали для экстракционных экспериментов. Измерение значений pH водных фаз для экстракционных экспериментов, а также сама методика экстракции и радиометрические измерения ^{241}Am и ^{137}Cs полностью описаны в Главе 4.

Измерения концентрации хлорид- и сульфат-ионов проводились на ионном хроматографе «Стайер» с термостатом колонки TS10, кондуктометрическим детектором и программно-аппаратным комплексом MultiChrome. Разделение ионов проводили на анионообменной колонке «Star-IonA300» (100×4,6) производства Phenomenex, США.

Метод основан на хроматографическом разделении ионов на ионообменных хроматографических колонках, заполненных специфическим анионитом низкой обменной ёмкости, с последующим кондуктометрическим детектированием анализируемых ионов с предварительным подавлением фоновой проводимости элюента.

Погрешность измерения концентрации сульфат- и хлорид-ионов составляет 10% с доверительной вероятностью $P = 0,95$.

Масс-спектрометрические исследования проводились на спектрометре BRUKERmaXis, оборудованном источником ионизации электрораспылением (ESI); ацетонитрил и метанол использовали в качестве разбавителей. Прибор работал в отрицательном и положительном режимах с использованием диапазон m/z 50–3000. Капиллярное напряжение источника ионов было установлено на 4000 В. Давление газа в распылителе составляло 1,0 бар, а поток осушающего газа составлял 4,0 л/мин.

Основные экспериментальные данные

Радиолиз чистого разбавителя

Все органические фазы, подготовленные к облучению, были прозрачными, бесцветными, без осадков. Визуальные эффекты и концентрации анионов представлены в Табл. 15 Приложения.

Цвет водной фазы (1 моль/л NaOH) усиливается с увеличением дозы облучения и переходит с желтоватого оттенка при 20 кГр в желтовато-коричневый при 80 кГр. Анализ концентрации ионов показывает наличие хлорид-ионов в водной фазе (в сочетании с вымыванием органической фазы), что может указывать на небольшое разложение тетрахлорэтилена под действием излучения (до 1% разбавителя).

Эффекты облучения и экстракционные эксперименты для ТКА

Растворение каликсарена в тетрахлорэтилене было полным без нагревания. Полученный раствор **ТКА** с концентрацией 0,001 моль/л был прозрачным, бесцветным и стабильным при хранении.

Четыре образца экстракционной системы «раствор **ТКА** в тетрахлорэтилене – 1 моль/л NaOH» подвергались воздействию γ -излучения. Два из них были облучены дозой 10 кГр, а другие - дозой 20 кГр – для проведения как экстракционных исследований с облученной органической фазой и для анализа концентрации ионов. Диапазон доз облучения был выбран в соответствии с предварительными исследованиями, которые показали, что дозы менее 70 кГр достаточно для наблюдения радиолитической деградации экстрагента [254].

До облучения водная фаза была прозрачной, бесцветной, а органическая - мутной, белой с беловатым осадком на межфазной границе. Раствор **ТКА** стал мутным через несколько часов после контакта с 1 моль/л NaOH.

Визуальный осмотр показал, что низкая растворимость лиганда после нескольких часов хранения раствора способствует высвобождению **ТКА** в третью фазу. При увеличении дозы облучения наблюдается тенденция к увеличению количества осадка на межфазной границе, что может указывать на дальнейшее снижение растворимости лиганда в органической фазе и сорбцию малорастворимых продуктов радиолиза на частицах первоначально образовавшегося осадок.

Наличие лиганда в системе способствует усилению окраски водной фазы: при 20 кГр уже присутствует желтый оттенок, который проявляется в чистом растворе тетрахлорэтилена только при 50 кГр.

Ионный анализ показал, что разложение тетрахлорэтилена можно считать более интенсивным в присутствии **ТКА**: при 20 кГр степень разложения достигает 0,36% (на 0,1% выше, чем в чистом тетрахлорэтилене). Но это тоже можно считать

незначительным эффектом. Присутствие сульфат-ионов в водной фазе указывает на то, что в результате облучения происходит частичное разложение лиганда с образованием сульфатов, которые переходят в водную фазу. Максимальная степень разложения оценивается в 20 - 36% при условии, что все тиакаликсареновые серные мостики разорвутся, и молекула полностью разложится.

Данные экстракции ^{241}Am и ^{137}Cs (Табл. 5.2.1-1) облученной органической фазой показывают, что коэффициенты распределения ^{137}Cs практически не изменяются на всем интервале исследований. Для ^{241}Am ситуация принципиально иная: переход от свежеприготовленной органической фазы к раствору, который контактировал с водной фазой (1 моль/л NaOH), приводит к падению значений коэффициентов распределения америция на более чем в 5 раз, а значения продолжают уменьшаться для раствора, облученного дозой 10 кГр.

Таблица 5.2.1-1 – Коэффициенты распределения ^{241}Am и ^{137}Cs при экстракции раствором 0,001 моль/л **ТКА** в тетрахлорэтилене (облученная органическая фаза и референтные образцы).

№ образца	Доза, кГр	Коэффициент распределения	
		^{241}Am	^{137}Cs
A0	0	1470 ± 120	$0,011 \pm 0,001$
A1	0	220 ± 20	$0,010 \pm 0,001$
3	10	$0,51 \pm 0,04$	$0,090 \pm 0,007$
6	20	$6,18 \pm 0,49$	$0,010 \pm 0,001$

В то же время увеличение дозы до 20 кГр неожиданно приводит к обратному эффекту: коэффициенты распределения америция снова увеличиваются, что теоретически может свидетельствовать о появлении некоторых продуктов реакции присоединения (или, наоборот, реакции раскрытия каликсаренового цикла), обладающих экстракционной способностью по отношению к америцию. Данные масс-спектрометрического анализа могут прояснить это предположение.

Масс-спектры облученной органической фазы, содержащей ТКА

При обработке масс-спектров основное внимание уделялось продуктам реакций присоединения и продуктам возможного раскрытия каликсаренового цикла, поэтому наличие продуктов с молекулярной массой менее 300 подробно не анализировалось.

Масс-спектрометрический анализ исходных растворов **ТКА** в тетрахлорэтилене, а также анализ растворов, облученных дозами 10 и 20 кГр, показывает, что помимо пика основного соединения присутствует незначительная примесь окисленной формы, которая образуется после контакта с водной фазой. В целом заметных различий между масс-спектрами облученных растворов экстрагентов нет, и они показывают, что основным компонентом является интактный **ТКА** (Рис. 5.2.1-1). Небольшую разницу можно увидеть в ожидаемых окисленных формах, выявленных при записи спектров в метаноле и ацетонитриле. Так, на Рис. 5.2.1-1 (спектр записан в метаноле) предполагается, что в растворе существуют окисленные формы с общей структурой $[(M+O)-H]^-$ и $[(M+2O)-H]^-$ (продукты окисления экстрагента). На Рис. 5.2.1-2 (спектр записан в ацетонитриле) идентифицирована форма с общей структурой $[(M+CO)-H]^-$, возможно, в результате взаимодействия каликсарена с ацетонитрилом. Эти различия, по-видимому, можно объяснить разными сольватационными эффектами метанола и ацетонитрила.

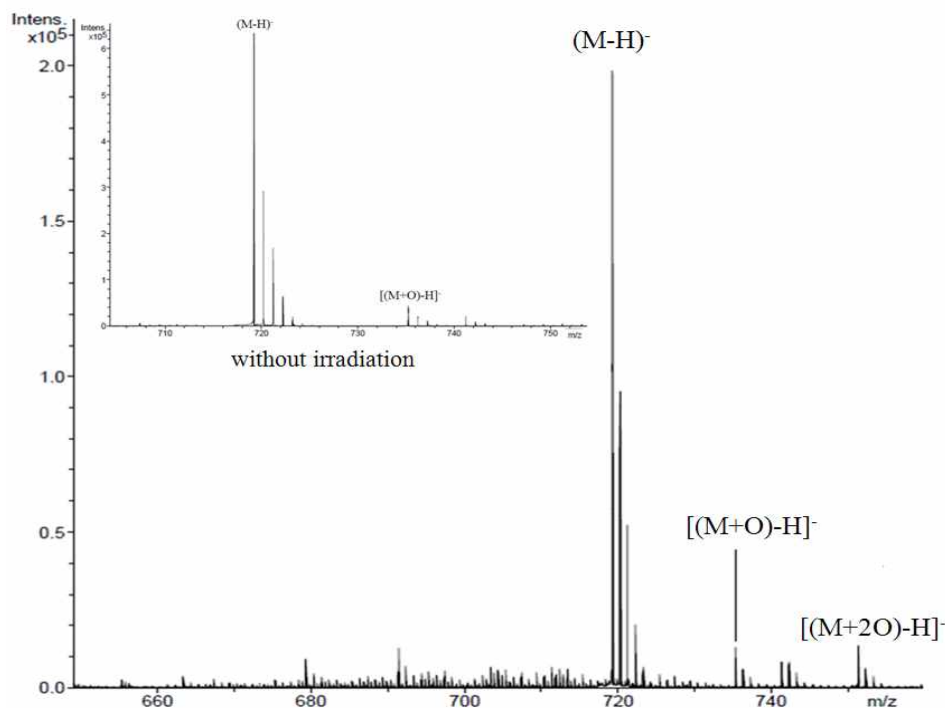


Рисунок 5.2.1-1 – ESI-масс-спектры отрицательно заряженных ионов водной фазы после облучения её дозой 10 кГр, записано в MeOH

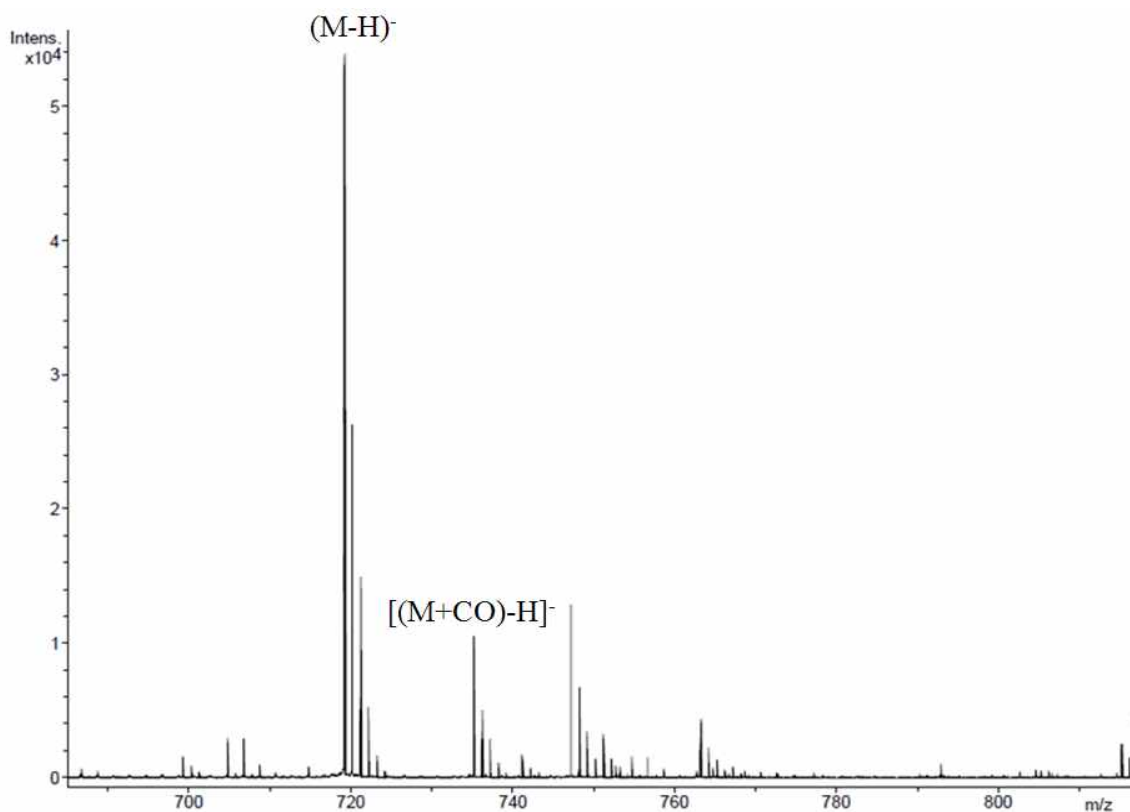


Рисунок 5.2.1-2 – ESI-масс-спектры отрицательно заряженных ионов водной фазы после облучения её дозой 20 кГр, записано в ацетонитриле

Также необходимо отметить, что общее изучение всего спектра продуктов, выявленных в органической фазе после облучения дозами 10 и 20 кГр, позволяет предположить наличие соединения с измеренной ионной массой, примерно соответствующей половине молекулы **ТКА**.

Эффекты облучения и экстракционные эксперименты для **ТБ8**

Концентрация **ТБ8** в тетрахлорэтилене составляла 0,01 моль/л. Полного растворения **ТБ8** достичь не удалось. После фильтрации раствор лиганда был прозрачным и бесцветным, но было установлено, что раствор **ТБ8** становится мутным через сутки после приготовления из-за низкой растворимости.

Шесть образцов экстракционной системы «раствор **ТБ8** в тетрахлорэтилене – 1 моль/л NaOH» подверглись воздействию γ -излучения. Два из них были облучены дозой 20 кГр, следующие два - дозой 50 кГр, остальные - дозой 80 кГр. Диапазон доз облучения 20 – 80 кГр был выбран в соответствии с расчетами суммарной дозы, которую лиганд может получить при полном экстракционном цикле переработки ВАО.

Как было сказано, низкая растворимость лиганда в тетрахлорэтилене приводит к помутнению раствора уже через сутки после приготовления. Можно предполагать, что белый осадок - это каликсарен, который образует третью фазу и без радиационного воздействия.

Степень разложения разбавителя, рассчитанная по содержанию хлорид-ионов в водной фазе, практически не отличается от таковой для чистого тетрахлорэтилена или раствора **ТКА** в тетрахлорэтилене.

С увеличением дозы облучения количество осадка на межфазной границе также увеличивается, и усиливается его окраска, что может быть связано с механическим захватом продуктов деградации лиганда и растворителя при их осаждении. Уже при дозе 20 кГр и водная, и органическая фазы приобретают желто-оранжевую окраску, интенсивность которой увеличивается с дозой облучения.

Данные экстракции ^{241}Am и ^{137}Cs растворами **ТБ8** показали (Табл. 5.2.1-2), что, как и для **ТКА**, извлечения ^{137}Cs практически не происходит. Коэффициенты распределения ^{137}Cs несколько выше, когда раствор экстрагента свежий, но в целом значения не превышают 0,1 - 0,5. Для ^{241}Am прогнозируемое уменьшение коэффициентов распределения наблюдается при переходе от свежего раствора экстрагента к раствору, который контактировал с водной фазой.

Таблица 5.2.1-2 - Коэффициенты распределения ^{241}Am и ^{137}Cs при экстракции раствором 0,01 моль/л **ТБ8** в тетрахлорэтилене (облученная органическая фаза и референтные образцы)

№ образца	Доза, кГр	Коэффициенты распределения	
		^{241}Am	^{137}Cs
В0	0	$1,17 \pm 0,89$	$0,73 \pm 0,06$
В1	0	$0,3 \pm 0,01$	$0,40 \pm 0,03$
8	20	$1,97 \pm 0,16$	$0,10 \pm 0,01$
11	50	$1,62 \pm 0,13$	$0,12 \pm 0,01$
14	80	$4,23 \pm 0,34$	$0,21 \pm 0,02$

После облучения дозой 10 кГр коэффициент распределения ^{241}Am снова увеличивается до значения, относящегося к свежему экстрагенту, а при дальнейшем

облучении немного уменьшается. Таким образом, облученная фаза после предварительного контакта с 1 моль/л NaOH экстрагирует ^{241}Am лучше или на том же уровне, что и свежий раствор экстрагента.

Масс-спектры облученной органической фазы, содержащей ТВ8

Ниже представлены масс-спектры исходного раствора **ТВ8** без облучения, а также раствора после облучения дозой 80 кГр (Рис. 5.2.1-3).

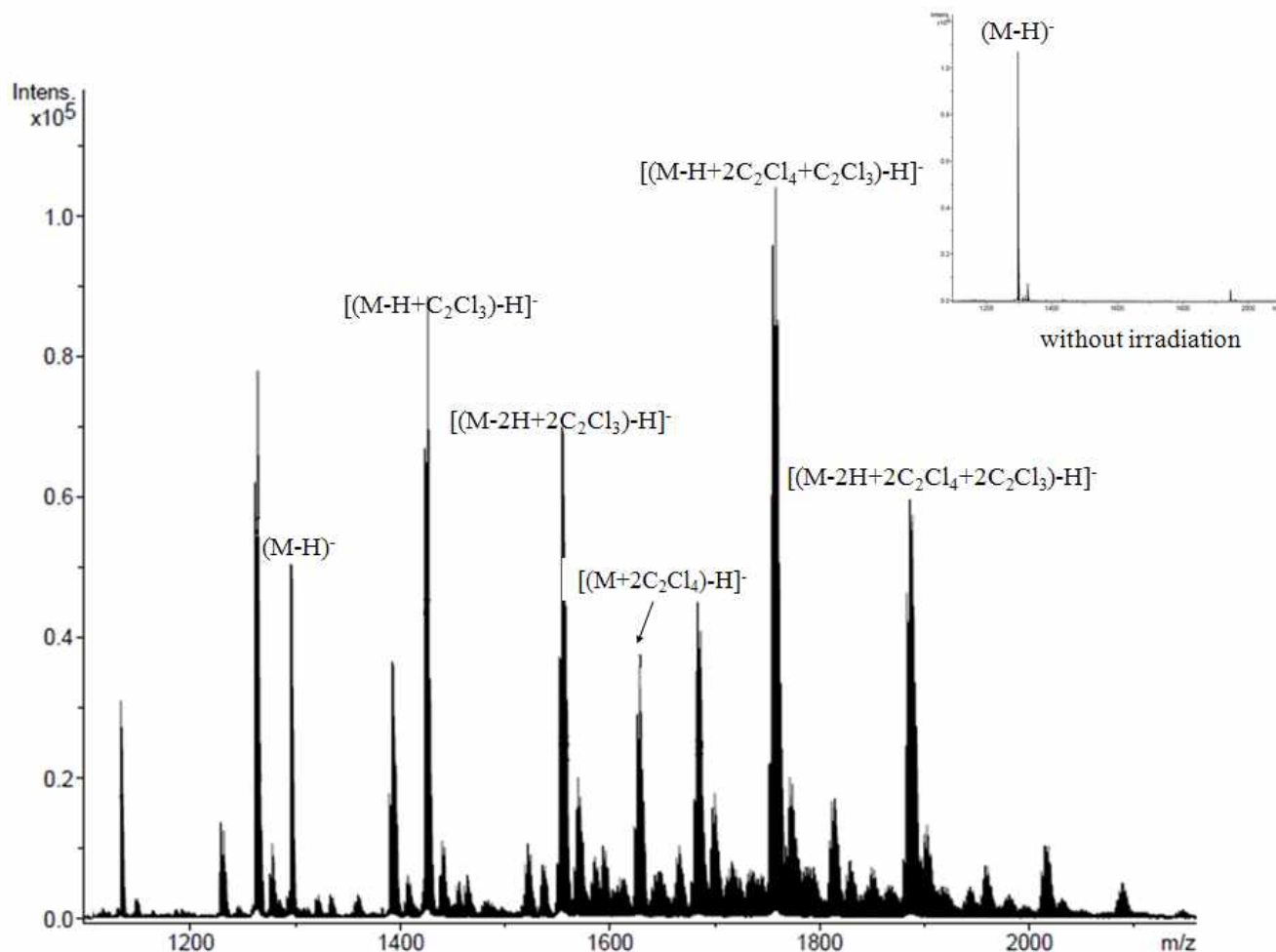


Рисунок 5.2.1-3 – ESI-масс-спектры отрицательно заряженных ионов органической фазы, облучённой дозой 80 кГр, записаны в ацетонитриле

Как показывают данные, представленные на рисунках, в необлученном растворе экстрагента идентифицируется только молекулярный ион основного соединения $\text{C}_{88}\text{H}_{111}\text{O}_8$ $(\text{M}-\text{H})^-$, в то время как облученная органическая фаза содержит многочисленные продукты добавления разбавителя (например, $[(\text{M}-\text{H}+\text{C}_2\text{Cl}_3)-\text{H}]^-$, $[(\text{M}-2\text{H}+2\text{C}_2\text{Cl}_3)-\text{H}]^-$, $[(\text{M}+2\text{C}_2\text{Cl}_4)-\text{H}]^-$, $[(\text{M}-\text{H}+2\text{C}_2\text{Cl}_4+\text{C}_2\text{Cl}_3)-\text{H}]^-$ и даже $[(\text{M}-$

$2\text{H}+2\text{C}_2\text{Cl}_4+2\text{C}_2\text{Cl}_3\text{)-H}]^-$). Состав органической фазы при разных дозах облучения практически не отличается.

Список наиболее характерных продуктов представлен в Табл. 5.2.1-3.

Таблица 5.2.1-3 - Массы и элементный состав отрицательно заряженных ионов в облученном растворе **ТБ8**

Измеренная масса иона (а. е.)*	Рассчитанная масса иона (а. е.)	Элементный состав иона	Предполагаемый ион
1295,8334	1295,8284	$\text{C}_{88}\text{H}_{111}\text{O}_8$	$[\text{M-H}]^-$
1423,7218	1423,7271	$\text{C}_{90}\text{H}_{110}\text{Cl}_3\text{O}_8$	$[(\text{M-H}+\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{-H}]^-$
1551,6237	1551,6259	$\text{C}_{92}\text{H}_{109}\text{Cl}_6\text{O}_8$	$[(\text{M}-2\text{H}+2\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{-H}]^-$
1623,5827	1623,5792	$\text{C}_{92}\text{H}_{111}\text{Cl}_8\text{O}_8$	$[(\text{M}+2\text{C}_2\text{Cl}_4)\text{-H}]^-$
1751,4845	1751,4779	$\text{C}_{94}\text{H}_{110}\text{Cl}_{11}\text{O}_8$	$[(\text{M-H}+2\text{C}_2\text{Cl}_4+\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{-H}]^-$
1879,3858	1879,3767	$\text{C}_{96}\text{H}_{109}\text{Cl}_{14}\text{O}_8$	$[(\text{M-H})+2\text{C}_2\text{Cl}_4+2\text{C}_2\text{Cl}_3\text{-}2\text{H}]^-$

* Приведены значения масс моноизотопных ионов, т.е. ионов, содержащих только атомы наиболее распространенных изотопов - ^1H , ^{12}C , ^{16}O , ^{35}Cl . М - молекула каликсарена $\text{C}_{88}\text{H}_{112}\text{O}_8$.

Основные выводы к разделу

Изучение изменения экстракционной способности по отношению к цезию и америцию двух разных каликсаренов под действием γ -облучения позволяет сделать следующие выводы.

Наши предварительные исследования показали, что облучение 0,001 моль/л раствора **ТКА** в тетрахлорэтилене может приводить к частичному разложению тиакаликсарена с образованием нескольких продуктов радиолиза, обладающих заметной экстракционной способностью по отношению к америцию [254]. Предполагалось, что продуктом разложения может быть 2,2'-тиобис(4-(трет-бутил) фенол, который извлекает америций с той же эффективностью, что и **ТКА**. Экспериментальные данные, описанные выше, показывают, что когда 0,001 моль/л раствора **ТКА** в тетрахлорэтилене облучают дозами 10 и 20 кГр, происходит незначительное разложение разбавителя ($< 0,5\%$) и частичное разложение экстрагента. Максимальная степень разложения экстрагента рассматривается как 20 - 36%, при условии, что концентрация сульфат-аниона в водной фазе после облучения может быть связана с полным разложением тиакаликсарена до сульфатов. Но более вероятно, что экстрагент разлагается только

частично с раскрытием цикла каликсарена и образованием нециклических продуктов. Масс-спектрометрический анализ продуктов, имеющихся в облученных растворах, совместно с данными экстракции америция и цезия позволяет предположить, что с увеличением дозы облучения образуется продукт раскрытия цикла **ТКА** (например, 2,2'-тиобис(4-(трет-бутил)фенол), обладающий экстракционной способностью не меньшей, чем у исходного каликсарена.

Экспериментальные данные по облучению и дальнейшие исследования 0,01 моль/л раствора **ТБ8** в тетрахлорэтилене позволяют сделать вывод о присоединении молекул разбавителя к молекуле экстрагента. Степень деградации разбавителя в этой системе также составляет менее 0,5%. Наблюдаемые изменения в составе экстрагента практически не влияют на его экстракционную способность по отношению к америцию.

Таким образом, облучение органической фазы в случае обоих соединений мало влияет на эффективность извлечения цезия (которая и так изначально очень низкая) и америция, но в случае **ТКА** можно сказать, что с увеличением дозы облучения эффективность экстракции америция может быть обусловлена не экстракционной способностью исходного экстрагента, а свойствами продукта его разложения.

Совокупность полученных экспериментальных данных показывает, что использование тетрахлорэтилена в качестве органического разбавителя для переработки ВАО, несмотря на незначительные изменения в экстракционной способности системы в целом, может вызывать вторичные процессы, индуцированные изменениями хлорированного разбавителя под действием излучения, и в целом – неблагоприятно сказаться на целостности экстрагента.

5.2.2 Экстракция радионуклидов из реальных ВАО ФГУП ПО «Маяк» с помощью «смешанного» каликс[8]арена БН 6/2

Статические испытания экстракционной системы «БН 6/2 в ТХЭ»

Для испытаний был использован реальный щелочной ВАО (декантат), разбавленный в 2 раза. Суммарная β -активность в разбавленном растворе составляла $\sim 3 \cdot 10^{10}$ Бк/л, суммарная α -активность $\sim 7 \cdot 10^4$ Бк/л, активность изотопов $^{134,137}\text{Cs}$ – $2,2 \cdot 10^{10}$ Бк/л на фоне солей натрия (гидроксид, нитрат, нитрит, алюминат, хромат).

Схема эксперимента представлена на Рис. 5.2.2-1.

В качестве экстрагента использовался раствор 0,01 моль/л **БН 6/2** в тетрахлорэтилене, а в качестве реэкстрагента – 1 моль/л HNO_3 . Соотношение фаз В:О = 1:2, время контакта – 10 минут.



Рисунок 5.2.2-1 - Принципиальная схема статических испытаний с **БН 6/2**

Эксперимент показал, что в режиме перекрестного тока за 4 контакта экстрагент на основе каликсарена **БН 6/2** способен извлечь из реальных ВАО 98% β - и 90% α -излучающих радионуклидов. Основные данные по составу фаз представлены в Табл. 5.2.2-1.

Таблица 5.2.2-1 – Распределение ^{137}Cs , а также суммарной α - и β -активности на разных стадиях статического теста с использованием каликсарена БН 6/2

Фаза	Показатели		
	$A(^{137}\text{Cs})$, Бк/л	$A(\beta)$, Бк/л	$A(\alpha)$, Бк/л
Исходный раствор ВАО	$2,2 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^{10}$	$7 \cdot 10^4$
Орг. фаза после 1 ^й ступени экстракции	$1 \cdot 10^{10}$	$1,3 \cdot 10^{10}$	$< 2 \cdot 10^5$
Вод. фаза после 4 ^й ступени экстракции	$4,7 \cdot 10^8$	$1,3 \cdot 10^{10}$	$7,5 \cdot 10^3$
Вод. фаза после 1 ^й ступени реэкстракции	$3,1 \cdot 10^{10}$	$7,4 \cdot 10^{10}$	$< 10^4$
Вод. фаза после 2 ^й ступени реэкстракции	$4,5 \cdot 10^7$	$5,9 \cdot 10^7$	$< 10^4$
Орг. фаза после реэкстракции	$4,3 \cdot 10^3$	$5,9 \cdot 10^3$	$< 10^4$

Как видно из представленных в таблице данных, полная реэкстракция (99%) достигается с помощью 1 моль/л HNO_3 . На всех стадиях отмечено быстрое (< 1 мин) разделение фаз без образования третьей фазы или межфазных плёнок.

Исследование различных растворителей для БН 6/2

Одной из основных проблем использования каликс[*n*]аренов в экстракционных процессах является их низкая растворимость в органических растворителях. В случае *пара*-алкилкаликс[8]аренов с различными соотношениями *трет*-бутильных и изононильных групп в каликсареновой платформе точные значения растворимости определить невозможно, так как компоненты растворяются по-разному.

Поскольку радионуклиды эффективнее экстрагируются из щелочных сред каликс[8]аренами, содержащими не более 2 изононильных групп в каликсареновой платформе, была изучена экстракция цезия и америция этим экстрагентом в различных смесевых разбавителях с концентрацией экстрагента 0,01 – 0,02 моль/л. Полученные результаты представлены в Табл. 5.5.2-2.

Таблица 5.2.2-2 - Экстракция ^{137}Cs и ^{241}Am из карбонатно-щелочных сред растворами *n*-алкилкаликс[8]аренов в различных растворителях

Разбавители	C_L , моль/л	БН 6/2			
		^{137}Cs		^{241}Am	
		pH max	D	pH max	D
30% ТБФ + додекан	0,01	13,5	0,21	13,4	0,56
30% ТБФ + формаль тетрафторпропилового спирта	0,01	13,4	0,19	13,3	4,23
20% спирт-теломер n3 (1,1,7- тригидрододекафторгептиловый спирт) + формаль тетрафторпропилового спирта	0,01	13,5	2,03	13,5	0,67
спирт-теломер n3 (1,1,7- тригидрододекафторгептиловый спирт) + <i>n</i> -деканол + формаль тетрафторпропилового спирта (1:1:1)	0,01	13,5	1,65	13,5	5,13
30% <i>n</i> -деканол + додекан	0,01	13,2	0,51	13,2	2,46
30% <i>m</i> -НБТФ + формаль тетрафторпропилового спирта	0,01	13,1	3,56	13,5	3,71
30% <i>m</i> -НБТФ + ФЭ-34 $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{O}^i\text{Bu}$	0,01	13,5	5,01	13,2	3,68
30% мезителен + ТХЭ	0,02	13,5	1,27	13,3	1,76
30% динонилфталат + ТХЭ	0,02	13,5	0,32	13,2	25,9

Экспериментальные данные показали, что коэффициенты распределения для цезия возросли для «смешанного» каликсарена **БН 6/2** в системах «20% спирт-теломер n3 + формаль» и «30% мезителен + ТХЭ», а для америция – «30% динонилфталат + ТХЭ», «30% ТБФ + формаль», «30% *n*-деканол + додекан» по сравнению с коэффициентами распределения при экстракции в ТХЭ. А при совместном извлечении цезия и америция коэффициенты распределения возросли в системах «спирт-теломер n3 + *n*-деканол + формаль (1:1:1)», «30% *m*-НБТФ + формаль» и «30% *m*-НБТФ + ФЭ-34». К сожалению, при контакте с сильнощелочными растворами в

системах со спиртом-теломером n_3 образуются осадки. Поэтому для проведения испытаний с щелочными ВАО ФГУП ПО «Маяк» был выбран экстрагент состава «0,02 моль/л **БН 6/2** в смеси 30% об. *м*-НБТФ + 70% об. ФЭ-34».

Для системы, состоящей из «смешанного» каликсарена **БН 6/2** в смеси 30% *м*-НБТФ + ФЭ-34, первоначально были проведены эксперименты по экстракции и поиску реэкстрагента из модельных растворов ВАО с содержанием Cs (10^{-4} моль/л) и индикаторных количеств америция. Первоначально было установлено, что для улучшения растворимости каликсарена **БН 6/2** в смеси 30% *м*-НБТФ + ФЭ-34 необходимо провести обработку органической фазы карбонатно-щелочным раствором с $\text{pH} \sim 13$. Полученный после такой обработки исходный раствор органической фазы, в отличие от исходной органической фазы, представляет собой прозрачный оранжевый раствор. Механизмы данных процессов требуют дальнейших исследований. Фотографии обработанной и необработанной органических фаз представлены на Рис. 5.2.2-2.



а



б

Рисунок 5.2.2-2 – **БН 6/2** в смеси 30% *м*-НБТФ + ФЭ-34 после обработки водной фазой с $\text{pH} \sim 13$ (а) и без обработки (б)

Данные по экстракции из модельных растворов ВАО представлены в Табл. 5.2.2-3.

Таблица 5.2.2-3 – Экстракция из модельных растворов ВАО ^{137}Cs (10^{-4} моль/л) и ^{241}Am (инд. кол-ва)

Состав водной фазы	D (^{137}Cs)	D (^{241}Am)
1 моль/л NaOH + 0,5 моль/л Na_2CO_3 + 1 моль/л NaNO_3	12	0,86
2 моль/л NaOH + 1 моль/л Na_2CO_3 + 2 моль/л NaNO_3	3,1	0,16

В качестве потенциальных реэкстрагентов радионуклидов были рассмотрены следующие растворы:

- 1 моль/л H_3PO_4
- 1 моль/л NaHCO_3
- 3 моль/л МАК + 1 г/л ДТПА
- 1 моль/л H_3PO_4 , нейтрализованная аммиаком до $\text{pH} = 10$
- 1 моль/л $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ (аминоуксусная кислота, АУК),

нейтрализованная аммиаком до $\text{pH} = 10$.

Поскольку при реэкстракции недопустимо образование осадков, в первую очередь реэкстрагенты контактировали с органической фазой. Для всех реэкстрагентов наблюдалось практически мгновенное образование осадков (Рис. 5.2.2-3). При контакте органической фазы с АУК ($\text{pH} = 10$), наблюдалось минимальное помутнение органической фазы, поэтому данный состав выбрали в качестве реэкстрагента для испытаний.



Рисунок 5.2.2-3 – Взаимодействие органической фазы с различными реэкстрагентами:
1 – 1 моль/л H_3PO_4 , 2 – 1 моль/л NaHCO_3 , 3 – 3 моль/л МАК + 1 г/л ДТПА, 4 – 1 моль/л H_3PO_4 ($\text{pH} = 10$), 5 – 1 моль/л АУК ($\text{pH} = 10$)

Статические испытания экстракционной системы «БН 6/2 в смеси 30% об. м-НБТФ + 70% об. ФЭ-34»

Для испытаний был использован щелочной декантат из емкости АД-5701/6 (продукт 931щ). Одна порция исходного ВАО была отфильтрована, другая использовалась без фильтрации.

В качестве экстрагента использовали раствор 0,02 моль/л каликсарена БН 6/2 в смеси 30% (об) м-НБТФ + 70% (об) ФЭ-34. Предварительное фильтрование щелочного ВАО удаляет из него значительную часть α -активности, вероятно обусловленную

коллоидными формами радионуклидов, поэтому использование двух типов декантата (фильтрованного и нефильтрованного) позволяло сравнить эффективность экстракции различных форм актинидов – коллоидов и растворенных частиц.

Анализ проб был проведен в лаборатории завода 235 и в ЦЗЛ ПО «Маяк». Удельную активность γ -излучающих нуклидов определяли при помощи спектрометра энергий γ -излучения с полупроводниковым детектором в ходе прямого измерения проб. Удельную суммарную активность α - и β -излучающих радионуклидов определяли на радиометре с полупроводниковым детектором методом прямого измерения скорости счета импульсов внешнего излучения с активной рабочей поверхности открытого плоского источника. В ЦЗЛ удельную активность α - и β -излучающих радионуклидов определяли на радиометре с полупроводниковым детектором типа S5 XLB Tennelec.

Основные результаты испытаний с фильтрованным щелочным ВАО

Программа испытаний включала следующие операции: совместная экстракция ТУЭ, цезия и стронция из щелочного ВАО (4 контакта со свежим экстрагентом); насыщение экстракта после первой ступени экстрагируемыми элементами (1 контакт на пятой ступени со свежим ВАО); совместная реэкстракция радионуклидов из насыщенного экстракта (3 контакта с реэкстрагентом).

Составы рабочих растворов приведены в Табл. 5.2.2-4.

Таблица 5.2.2-4 - Составы рабочих растворов (фильтрованный ВАО)

Продукт	Состав
Экстрагент	0,02 моль/л БН 6/2 в смеси 30% (об) <i>м</i> -НБТФ + 70% (об) ФЭ-34
Реэкстрагент	1 моль/л аминоксусной кислоты + 1 г/л ДТПА
Щелочной ВАО	Пр. 931щ отфильтрованный

Общая схема приведена на Рис. 5.2.2-4.

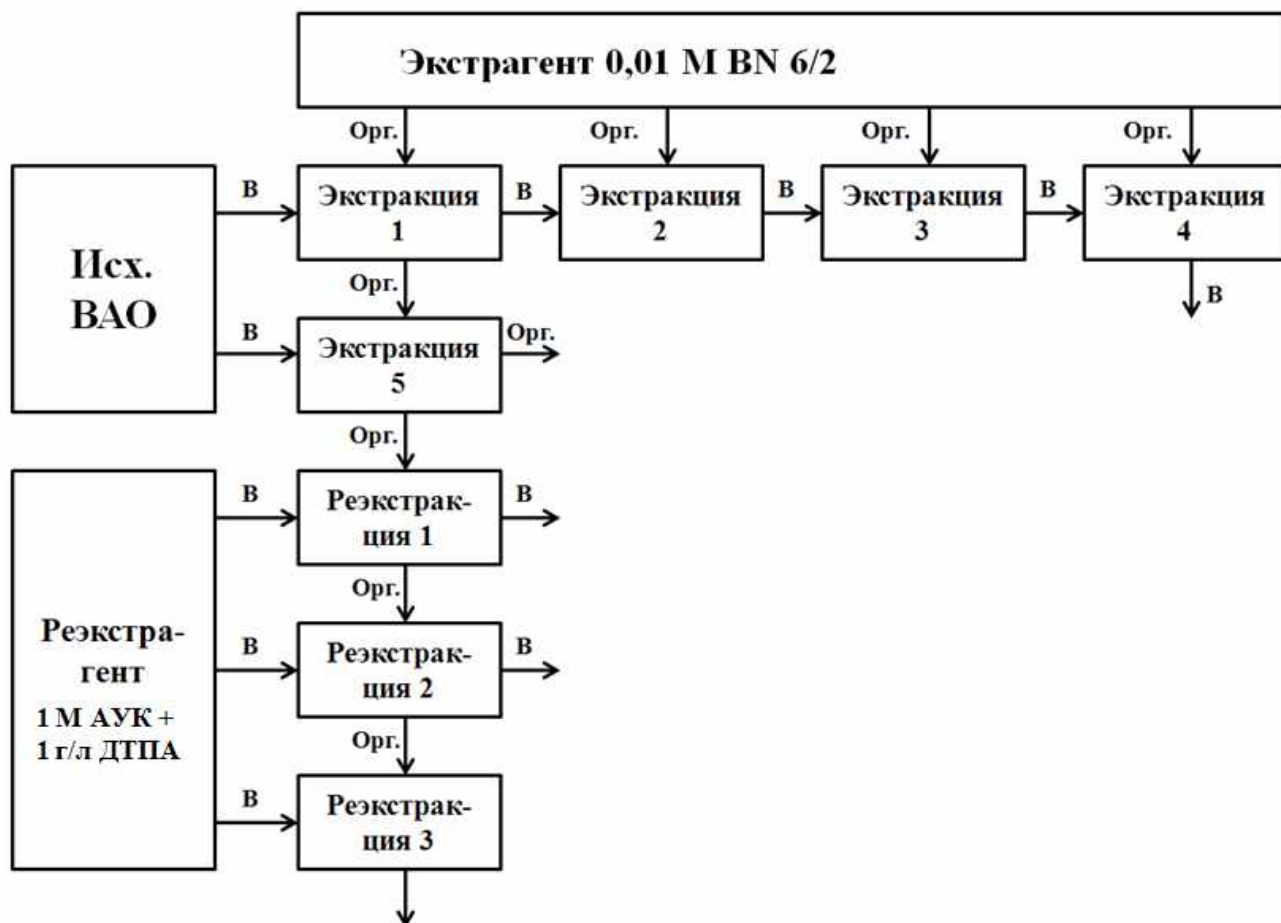


Рисунок 5.2.2-4 – Проверяемая схема выделения радионуклидов из фильтрованного щелочного ВАО

Порядок проведения испытаний включал в себя следующие операции:

- для опыта использовался неразбавленный фильтрованный ВАО, из которого отбирали аликвоту для анализа;
- на первую ступень экстракции подавались исходный реальный ВАО и свежий экстрагент: фазы смешивали в пробирке (одноразовом шприце), медленно перемешивали 10 минут и отстаивали до полного разделения, после чего органическая фаза передавалась на ступень 5, где смешивалась со свежим ВАО. Перемешивание и разделение фаз проводили аналогично ступени 1. Из насыщенного экстракта после ступени 5 аликвоту для анализа состава.
- На 2-ю ступень экстракции подавали ВАО с первой ступени экстракции и свежий экстрагент. Фазы смешивали, перемешивали ~10 минут и отстаивали до полного разделения. Операции экстракции на ступенях 3 и 4 проводили аналогично. Водную фазу после ступени 4 отправляли на анализ.

- На операцию реэкстракции (ступень 1) подавали насыщенную органическую фазу с 5-й ступни экстракции и свежий реэкстрагирующий раствор. Фазы смешивали в пробирке (одноразовом шприце), медленно перемешивали 10 минут и отстаивали до полного разделения. Водную фазу после первой ступени реэкстракции отправляли на анализ/

- Реэкстракцию на ступенях 3 и 4 проводили аналогично с отбором водных фаз на анализ.

- Органическую фазу после ступени реэкстракции 3 также отправили на анализ.

Объемы растворов на операциях испытаний представлены в Табл. 16 Приложения.

Основные результаты испытаний представлены в Табл. 5.2.2-5 и на Рис. 5.2.2-5.

Таблица 5.2.2-5 – Результаты испытаний (0,02 моль/л **БН 6/2** в смеси 30% *м*-НБТФ +70% ФЭ-34, реэкстрагент – 1 моль/л АУК + 1 г/л ДТПА)

Ступень	Продукт	МЭД, мкЗв/час·л (мкР/с·л)	γ-спектр, Бк/л	Σα, Бк/л	Σβ, Бк/л
-	Исх. ВАО фильтрованный неразбавленный	$3,8 \cdot 10^6$ (102000)	$A(^{137}\text{Cs}) = 4,5 \cdot 10^{10}$ $A(^{134}\text{Cs}) = 3,3 \cdot 10^7$	$1,2 \cdot 10^5$	$9 \cdot 10^{10}$
Экстракция 1	Свежий экстрагент	-	-	-	-
	Водная фаза после 3-й ступени экстракции	$1,2 \cdot 10^3$ (33)	$A(^{137}\text{Cs}) = 1,1 \cdot 10^8$ $A(^{134}\text{Cs}) = 8,4 \cdot 10^4$ $A(^{125}\text{Sb}) = 8 \cdot 10^5$ $A(^{106}\text{Ru}) = 1,4 \cdot 10^6$	$1,9 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^8$
Реэкстрак- ция 1	Органическая фаза после 5-й ступени экстракции	$3 \cdot 10^5$ (8000)	$A(^{137}\text{Cs}) = 2,1 \cdot 10^{10}$	$< 2 \cdot 10^5$ завод	$1,5 \cdot 10^{10}$
	Реэкстрагент	$2,75 \cdot 10^5$ (7700)	$A(^{137}\text{Cs}) = 3,38 \cdot 10^{10}$	$< 10^4$	$3,38 \cdot 10^{10}$

Степень	Продукт	МЭД, мкЗв/час·л (мкР/с·л)	γ-спектр, Бк/л	$\Sigma\alpha$, Бк/л	$\Sigma\beta$, Бк/л
Резекстрак- ция 2	Органическая фаза после 1-й ступени резекстрации				
	Резекстрагент	$1 \cdot 10^3$ (28)	$A(^{137}\text{Cs}) = 1,2 \cdot 10^8$	$<10^4$	$1,62 \cdot 10^8$
Резекстрак- ция 3	Органическая фаза после 2-й ступени резекстрации				
	Резекстрагент	$0,5 \cdot 10^3$ (13,5)	$A(^{137}\text{Cs}) = 9,4 \cdot 10^5$ $A(^{134}\text{Cs}) = 2,8 \cdot 10^3$	$<10^4$	$7,2 \cdot 10^5$
	Органическая фаза после 3-й ступени резекстрации	$0,5 \cdot 10^3$ (13,5)	$A(^{137}\text{Cs}) = 1 \cdot 10^6$ $A(^{125}\text{Sb}) = 2,9 \cdot 10^4$	$<10^4$	$2,8 \cdot 10^6$

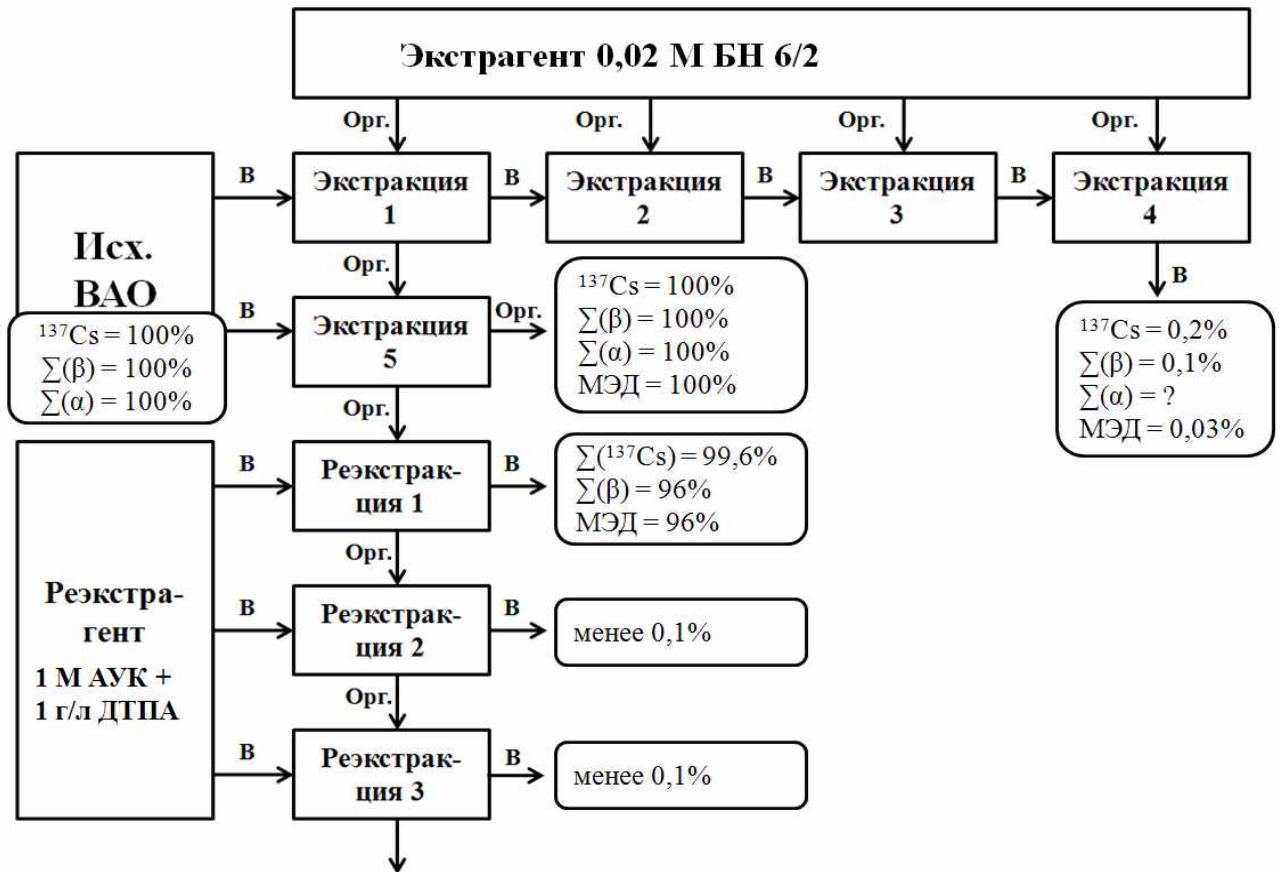


Рисунок 5.2.2-5 – Результаты проверяемой схемы выделения радионуклидов из фильтрованного щелочного ВАО

Основные результаты испытаний с нефильтрованным щелочным ВАО

Программа испытаний включала одну операцию: совместная экстракция ТУЭ, цезия и стронция из нефильтрованного щелочного ВАО (4 контакта со свежим экстрагентом). Составы рабочих растворов аналогичны приведенным в Табл. 5.2.2-4, но в качестве щелочного ВАО использовали Пр. 931щ нефильтрованный. Схема приведена на Рис. 5.2.2-6.

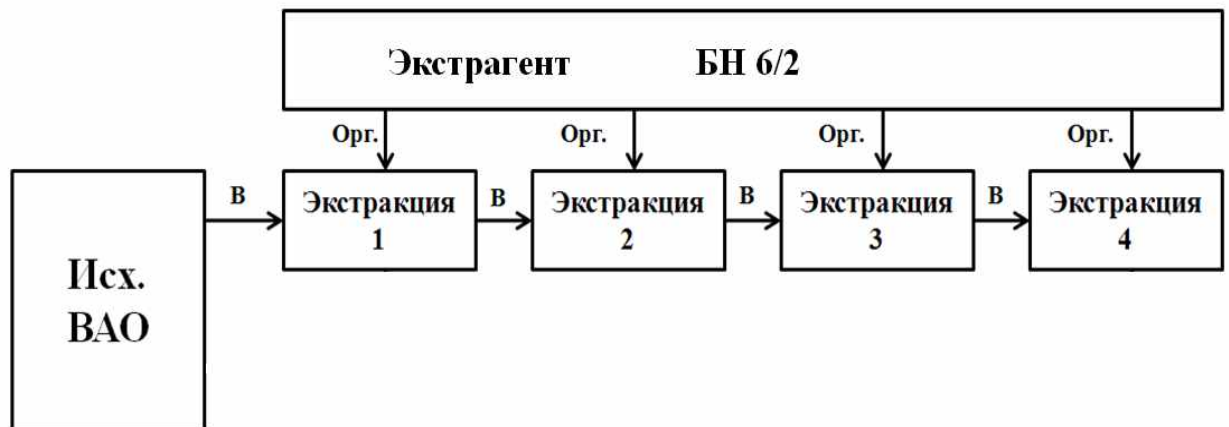


Рисунок 5.2.2-6 – Проверяемая схема выделения радионуклидов из фильтрованного щелочного ВАО

Порядок проведения испытаний включал в себя следующие операции: для опыта использовали неразбавленный нефильтрованный ВАО; на операцию экстракции подавали исходный реальный ВАО и свежий экстрагент. Фазы смешивали в пробирке (одноразовом шприце), медленно перемешивали 10 минут и отстаивали до полного разделения. На 2-ю ступень экстракции подавали ВАО с операции 1 и свежий экстрагент. Фазы перемешивали не менее 10 минут и отстаивали до полного разделения. Операции экстракции 3 и 4 проводили аналогично. Объемы растворов на операциях испытаний представлены в Табл. 17 Приложения. Основные результаты испытаний представлены в Табл. 5.2.2-6 и на Рис. 5.2.2-7.

Таблица 5.2.2-6 - Результаты испытаний (0,02 моль/л **БН 6/2** в смеси 30% *м*-НБТФ + 70% ФЭ-34, реэкстрагент - 1 моль/л АУК + 1 г/л ДТПА)

Ступень	Продукт	МЭД, мкЗв/час· л (мкР/с·л)	γ-спектр, Бк/л	Σα, Бк/л	Σβ, Бк/л
-	Исх. ВАО нефильтрованный неразбавленный	$3,6 \cdot 10^6$ (100000)	$A(^{137}\text{Cs}) = 4,2 \cdot 10^{10}$ $A(^{134}\text{Cs}) = 2,9 \cdot 10^7$	$4,1 \cdot 10^5$	$4,3 \cdot 10^{10}$
Экстракция 4	Свежий экстрагент	-	-	-	-
	ВАО со ступени	$0,7 \cdot 10^3$	$A(^{137}\text{Cs}) = 1,2 \cdot 10^7$	$2,3 \cdot 10^5$	$4,1 \cdot 10^7$

Степень	Продукт	МЭД, мкЗв/час· л (мкР/с·л)	γ-спектр, Бк/л	Σα, Бк/л	Σβ, Бк/л
	экстракции 3	(19)	$A(^{144}\text{Ce}) = 2,6 \cdot 10^6$ $A(^{125}\text{Sb}) = 8,8 \cdot 10^5$ $A(^{106}\text{Ru}) = 1,7 \cdot 10^6$		

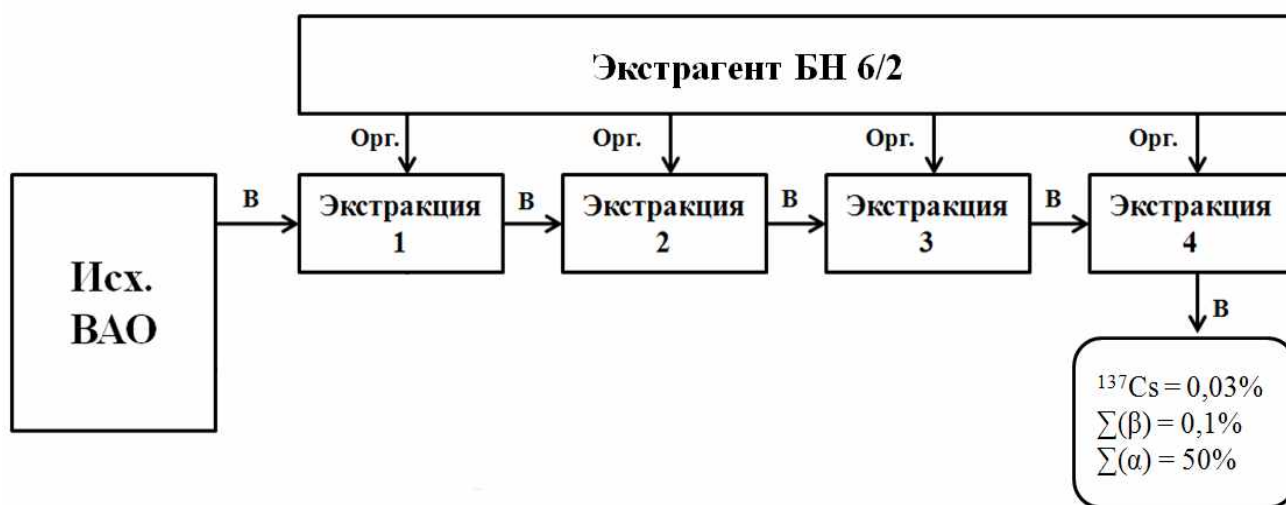


Рисунок 5.2.2-7 – Результаты проверяемой схемы выделения радионуклидов из нефильтрованного щелочного ВАО

В ходе испытаний не наблюдалось образования межфазных пленок и осадков. Фазы расслаивались достаточно быстро - за несколько минут. При очень интенсивном перемешивании в случае избытка органической фазы образовывалась плохо расслаивающаяся эмульсия. Вероятно, в этих условиях образуется обратная эмульсия (вода в масле), что характерно для фторорганических разбавителей. Щелочной ВАО после экстракции сохранил свой желтый цвет, что свидетельствует об отсутствии соэкстракции хроматов. Уже на первой операции реэкстракции органическая фаза медленно теряла красный цвет и мутнела.

Предварительные данные анализа отобранных проб характеризуются большим разбросом, особенно по α-активности. Но они позволяют сделать предварительные выводы:

- полнота извлечения радионуклидов из фильтрованного и нефильтрованного ВАО близки, т.е. операция предварительно фильтрования не является обязательной;
- максимально достигнутые коэффициенты очистки ВАО составили: по МЭД – 1100, по цезию-137 – 3800, по общей β -активности – 1900 и по α -активности – 2;
- больше 99% суммарной активности реэкстрагируется уже на первой операции реэкстракции.

После 4 ступеней экстракции в щелочных отходах осталось менее $4,1 \cdot 10^7$ Бк/л суммы β -активных радионуклидов (^{137}Cs - менее $1,2 \cdot 10^7$ Бк/л) и менее $1,9 \cdot 10^5$ Бк/л суммы α -активных радионуклидов. При цементировании этих ЖРО по принятой на ФГУП ПО «Маяк» технологии из каждого литра ЖРО будет получаться примерно 3 кг ТРО с удельной активностью менее $1,4 \cdot 10^4$ Бк/л суммы β -активных радионуклидов (^{137}Cs - менее $0,3 \cdot 10^4$ Бк/л) и $0,6 \cdot 10^2$ Бк/л суммы α -активных радионуклидов, что практически совпадает с уровнями, допустимыми для низкоактивных отходов 4 класса, которые разрешается захоранивать в поверхностных ПЗРО.

Таким образом, экстракционная система на основе каликсарена **БН 6/2** представляется доступной и перспективной для переработки щелочных ВАО.

5.2.3 Статические и динамические испытания с изо-нонилгидрокси-каликс[6]ареном **ИН6**

Основные экспериментальные данные, представленные в данном разделе, опубликованы в работе [265].

*Исследование различных растворителей для **ИН6***

Так как экспериментальные данные, описывающие поведение тетрахлорэтилена в условиях облучения сделали очевидным, что использование хлорированного разбавителя нежелательно, был проведён дополнительный поиск разбавителей, в которых, кроме всего прочего, **ИН6** растворялся бы до приемлемой концентрации, и предложен комбинированный разбавитель - смесь *м*-НБТФ и диглима в лёгком алифатическом разбавителе. Предварительные данные показали, что в такой системе по сравнению в тетрахлорэтиленом наблюдается рост коэффициентов распределения, особенно заметный в случае экстракции цезия (Рис. 5.2.3-1).

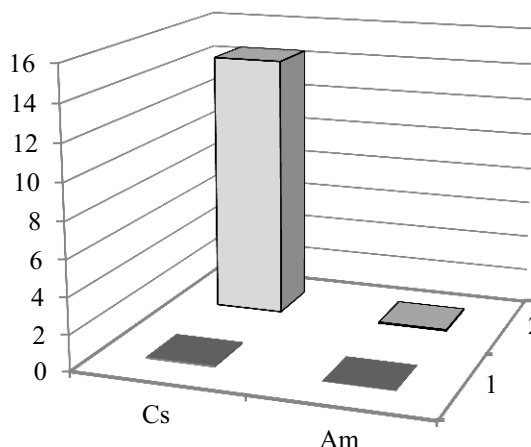


Рисунок 5.2.3-1 – Экстракция ^{137}Cs и ^{241}Am 0,01 моль/л **ИН6** в различных разбавителях: 1 – тетрахлорэтилен, 2 – 10% *м*-НБТФ + 10% диглима в додекане

Таким образом, для дальнейших испытаний была выбрана экстракционная система на основе каликсарена **ИН6** в смесевом разбавителе (*м*-НБТФ + диглим + тридекан).

Состав модельного раствора ВАО, использованного для испытаний, представлен в Табл. 5.2.3-1.

Таблица 5.2.3-1 – Состав модельного раствора, имитирующего щелочной декантат накопленных ВАО

Катионы	С, г/л	Анионы	С, г/л
Na^+	100	NO_3^-	110
Al^{3+}	6,0	OH^-	43
Cr^{3+}	0,4	NO_2^-	35
Si^{2+}	0,2	SO_4^{2-}	1,5

В модельный ВАО была внесена метка реального щелочного декантата в объёме, достаточном для достижения удельной активности ^{137}Cs порядка 10^7 Бк/л.

Активность ^{137}Cs в пробах определялась γ -спектрометрически на приборе СЕГ-01 ППД. Суммарную активность α -излучающих радионуклидов определяли на радиометре с полупроводниковым детектором методом прямого измерения скорости счета

импульсов внешнего излучения с активной рабочей поверхности открытого плоского источника. Время измерения проб выбиралось таким образом, чтобы погрешность радиометрических измерений не превышала 15%.

Статические испытания

Для статических испытаний был использован реальный щелочной ВАО (декантат), который содержал $2,6 \cdot 10^{10}$ Бк/л ^{137}Cs и $4,5 \cdot 10^7$ Бк/л α -активных нуклидов на фоне примерно 6 моль/л солей натрия (гидроксид, нитрат, нитрит, алюминат, хромат). Исходный щелочной ВАО перед опытом не разбавляли и не фильтровали.

Схема испытаний с реальным ВАО в статических условиях включала 4 последовательных контакта исходного раствора со свежими порциями экстрагента при объемном отношении органической и водной фаз 1:1 и 4 дополнительных контакта со свежими порциями экстрагента при объемном отношении органической и водной фаз 2:1. Для реэкстракции радионуклидов использовали 2 моль/л HNO_3 (2 контакта при объемном отношении органической и водной фаз 2:1).

Экстрагент для статических испытаний представлял собой 0,013 моль/л раствор **ИН6** в смеси *m*-нитробензотрифторида (13% об.), диглима (55% об.) и *n*-тридекана (32% об.).

Целью данного этапа испытаний было определение максимально возможной глубины экстракционного извлечения радионуклидов из реального щелочного ВАО. В щелочных средах часть α -излучающих актинидов может находиться в коллоидном состоянии и не переходить в органическую фазу. Установлено, что фильтрация реальных щелочных ВАО через бумажный фильтр марки «синяя лента» с размерами пор 1 - 2,5 мкм позволяет удалить до 80% общей α -активности.

Коэффициент очистки ВАО от ^{137}Cs после четырех контактов со свежими порциями экстрагента составил $\sim 10^3$ (снижение с $2,6 \cdot 10^{10}$ до $2,9 \cdot 10^7$ Бк/л). За дополнительные четыре стадии экстракции активность ^{137}Cs в рафинате снижается ещё на один порядок. Суммарный коэффициент очистки от ^{137}Cs после восьми ступеней экстракции составил $1,5 \cdot 10^4$, а от α -излучающих радионуклидов - около 100.

Коэффициенты распределения на первых трех ступенях экстракции достигали:

- для ^{137}Cs - 4,8 / 4,2 / 21,8, соответственно;
- для α -излучающих радионуклидов - 5,7 / 0,5 / 0,4, соответственно.

Низкие коэффициенты распределения α -излучающих радионуклидов на второй и третьей ступенях экстракции подтверждают предположение о различных формах существования актинидов в щелочных ВАО.

Достигнутые в этом опыте высокие коэффициенты очистки щелочных ВАО от радионуклидов позволяют гарантированно перевести отходы в категорию НАО, допускающую упрощенное захоронение на поверхности.

В испытанной экстракционной смеси высокая экстракционная способность сочеталась с посредственными гидродинамическими характеристиками: низкой скоростью расслаивания по причине малой разницы плотностей органической и водной фаз. В связи с этим для проведения испытаний нового экстрагента в динамических условиях состав экстракционной смеси был оптимизирован: повышена концентрация *n*-изонилкаликс[6]арена **ИН6** и снижена концентрация сольватирующих добавок – *m*-нитробензотрифторида и диглима. Оптимизированный экстрагент содержал 0,038 моль/л **ИН6** в смеси 10% об. *m*-нитробензотрифторида и 10% об. диглима в *n*-тридекане, имел плотность 0,8037 г/см³ и демонстрировал высокую скорость расслаивания как со щелочным ВАО, так и с азотнокислым реэкстрагентом.

Для определения оптимальных расходов рабочих растворов при динамических испытаниях был проведен предварительный статический опыт с модельным ВАО. Он включал 3 последовательных контакта экстрагента со свежими порциями модельного ВАО при соотношении О:В = 1:1 и времени контакта фаз 10 минут. Был использован модельный ВАО с меткой реального щелочного декантата и активностью ¹³⁷Cs 7,3·10⁸ Бк/л. Коэффициенты распределения ¹³⁷Cs на трех ступенях экстракции составили: 3,1 / 2,3 / 1,9. Фазы на всех ступенях разделялись быстро (менее 2 минут), межфазные пленки и осадки не образовывались. Таким образом установлено, что в динамическом режиме для извлечения 99,9% ¹³⁷Cs на 10 ступенях экстракции нужно поддерживать соотношение потоков экстрагента и модельного ВАО не ниже 1:2.

Динамические испытания

Динамические испытания были проведены на лабораторной экстракционной установке (ЛЭУ), которая включала в себя следующее оборудование:

✓ 2 экстракционных блока типа «смеситель-отстойник» с пульсационным перемешиванием фаз, включающих 10 ступеней экстракции и 6 ступеней реэкстракции;

- ✓ 2 механических пульсатора для перемешивания и транспортировки фаз;
- ✓ пропорциональный дозатор с напорными бачками для подачи неактивных технологических растворов на ступени экстракторов;
- ✓ перистальтический насос Heidolph для подачи исходного модельного ВАО.

Экстрагент для динамических испытаний представлял собой 0,038 моль/л раствор каликсарена **ИН6** в смеси *м*-нитробензотрифторида (10% об.), диглима (10% об.) и *н*-тридекана (остальное). Плотность свежего экстрагента 0,8037 г/см³, после испытаний - 0,7962 г/см³.

Схема динамических испытаний с модельным ВАО предусматривала:

- ✓ экстракционное извлечение ¹³⁷Cs и α-излучающих радионуклидов на 10 ступенях блока экстракции;
- ✓ реэкстракцию ¹³⁷Cs и α-излучающих радионуклидов на 6 ступенях блока реэкстракции.

В соответствии с принципиальной технологической схемой (Рис. 5.2.3-2) исходный щелочной раствор, содержащий радионуклиды, поступал в 10-ую ступень блока экстракции, где многократно контактировал с экстрагентом, подаваемым в 1-ую ступень по противоточной схеме. Из 1-й ступени блока экстракции выводился рафинат, очищенный от радионуклидов. Выходящий из 10-й ступени блока экстракции экстракт ¹³⁷Cs и α-излучающих радионуклидов самотеком поступал на 1-ую ступень блока реэкстракции. В 6-ю ступень блока реэкстракции подавался реэкстрагирующий раствор (1 моль/л HNO₃). Из 1-й ступени блока реэкстракции выводился концентрированный реэкстракт. Из 6-й ступени блока реэкстракции выходил отработавший экстрагент, который без регенерации снова поступал в 1-ую ступень блока экстракции.

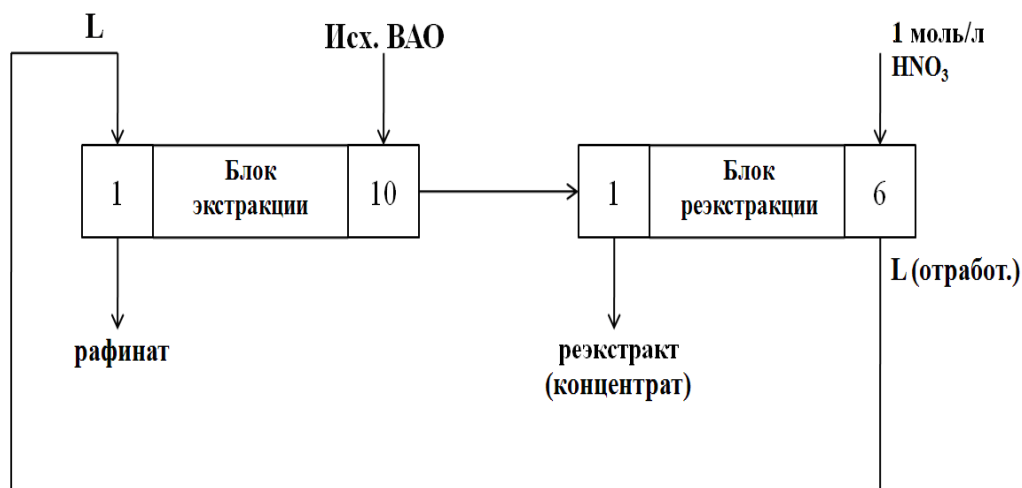


Рисунок 5.2.3-2 – Принципиальная схема динамических испытаний

Стандартная технологическая схема экстракционной очистки ВАО включает две основные операции: экстракцию и реэкстракцию радионуклидов, а также две вспомогательные: промывку экстракта и регенерацию оборотного экстрагента. При компоновке принципиальной технологической схемы конкретного процесса необходимо минимизировать количество вспомогательных операций и количество экстракционных ступеней на основных операциях. В американском NG-CSSX–процессе очистки щелочных ВАО от ^{137}Cs технологическая схема включает 18 ступеней: по 7 ступеней экстракции/реэкстракции и по 2 ступени промывки/регенерации [254].

В ходе испытаний нашего процесса в статических условиях было отмечено, что отмывка экстрагента от продуктов деградации происходит самопроизвольно при его контакте со щелочным раствором ВАО. Эксперименты с экстрагентом, содержащим 0,02 моль/л *n*-изононилкаликс[6]арена в смеси 10% об. *m*-НБТФ и 10% об. диглима в *n*-тридекане показали, что свежий экстрагент извлекает радионуклиды из щелочной среды (1 моль/л NaOH, pH = 13,3) с коэффициентами $D_{\text{Cs}} = 3,5$ и $D_{\text{Am}} = 1,8$. Этот же экстрагент после контакта с реэкстрагирующим раствором (2 моль/л HNO_3 или H_3PO_4) извлекает радионуклиды с коэффициентами $D_{\text{Cs}} = 3,4$ и $D_{\text{Am}} = 2,1$. Экстракция протекает без газовыделения, фазы перемешиваются хорошо и разделяются быстро. Таким образом, необходимости в промывке экстракта и в регенерации оборотного экстрагента нет.

Отказ от промывки экстракта перед операцией реэкстракции позволяет избежать увеличения объема рафината, но создает опасность переноса части ВАО в реэкстракт в виде микроэмульсии. Для предотвращения этого явления между блоками экстракции и реэкстракции была поставлена ступень дополнительного отстаивания экстракта (цилиндрическая емкость 30×150 мм с нижней подачей и верхним выводом экстракта). После завершения эксперимента в ней было обнаружено менее 5 мл водной фазы. Учитывая, что в испытаниях было переработано более 10 л модельного ВАО, унос составил менее 0,05%. Очевидно, что данная величина будет зависеть от эффективности работы задействованного в процессе экстракционного оборудования. Тем не менее, полагаем, что, от дополнительной очистки экстракта в будущем можно отказаться и сразу подавать его на реэкстракцию.

Динамические испытания включали два этапа: на первом проверяли режим максимального извлечения радионуклидов (режим I), на втором - максимального концентрирования радионуклидов (режим II). В Табл. 18 и 19 Приложения приведены

заданные и фактические расходы технологических продуктов.

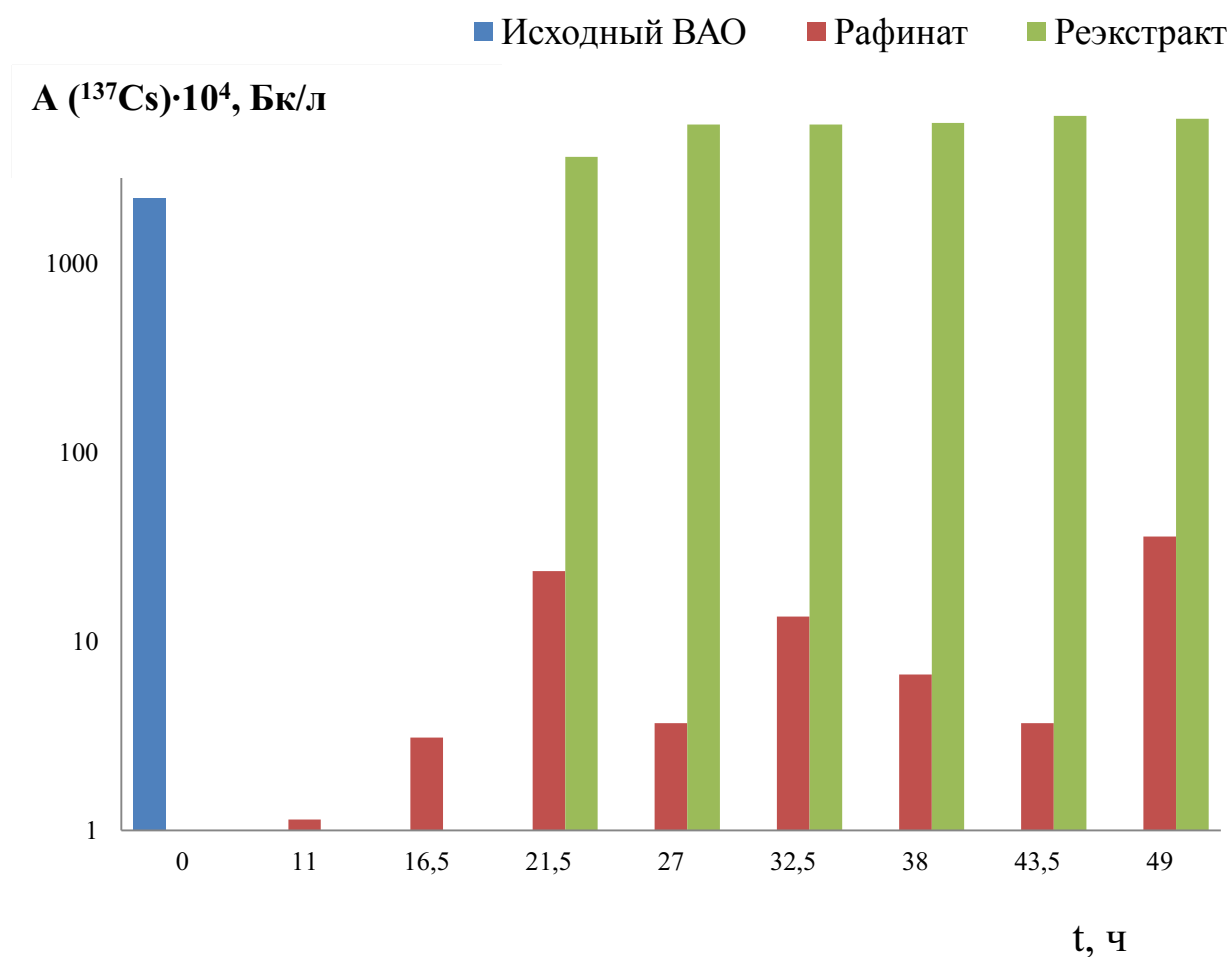
Динамические испытания проводились круглосуточно, по четыре смены продолжительностью 6 часов. Общая продолжительность испытаний в режиме максимального извлечения составила более 58 часов непрерывной работы, в режиме максимального концентрирования – около 48 часов непрерывной работы. Анализ проб водных технологических продуктов (рафинат и реэкстракт) проводили из усредненных объемов, собранных за смену. При необходимости, пробы данных продуктов отбирали из потоков. В общей сложности длительность испытаний составила 20 смен. С вычетом перерывов для перезарядки емкостей с реагентами, установка проработала 105 часов. За это время переработано около 10,5 л исходного раствора. Экстрагент совершил более 10 оборотов. Активность ^{137}Cs в оборотном экстрагенте в ходе испытаний не превышала 10^5 Бк/л. В ходе испытаний экстракционная система работала устойчиво, не было отмечено образования осадков, плохо расслаивающихся эмульсий или взаимного уноса фаз. Результаты анализа проб технологических продуктов представлены в Табл. 5.2.3-2.

Таблица 5.2.3-2 – Результаты анализа рафината и реэкстракта

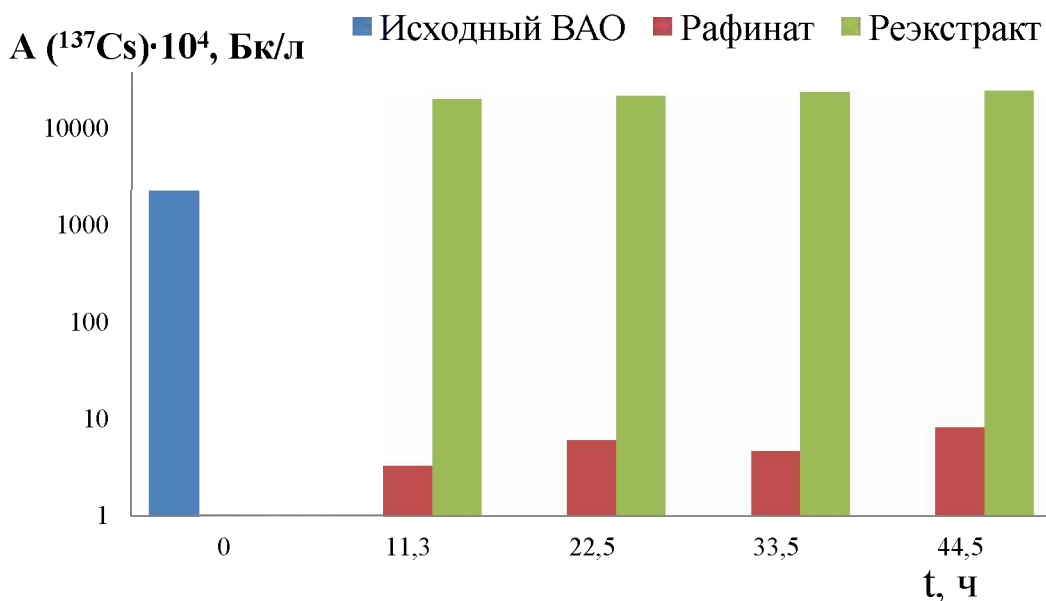
Продолжительность работы, ч	Активность ^{137}Cs , Бк/л	
	Рафинат	Реэкстракт
Режим I		
11	$(1,14 \pm 0,30) \cdot 10^4$	-
16,5	$(3,1 \pm 0,6) \cdot 10^4$	-
21,5	$(2,36 \pm 0,45) \cdot 10^5$	$(3,7 \pm 0,6) \cdot 10^7$
27	$(3,7 \pm 0,7) \cdot 10^4$	$(5,5 \pm 0,9) \cdot 10^7$
32,5	$(1,36 \pm 0,26) \cdot 10^5$	$(5,5 \pm 0,9) \cdot 10^7$
38	$(6,7 \pm 1,3) \cdot 10^4$	$(5,6 \pm 0,9) \cdot 10^7$
43,5	$(3,7 \pm 0,7) \cdot 10^4$	$(6,1 \pm 0,9) \cdot 10^7$
49	$(3,6 \pm 0,6) \cdot 10^5$	$(5,9 \pm 0,9) \cdot 10^7$
Режим II		
11,3	$(3,3 \pm 0,6) \cdot 10^4$	$(2,02 \pm 0,32) \cdot 10^8$
22,5	$(6,1 \pm 1,2) \cdot 10^4$	$(2,18 \pm 0,35) \cdot 10^8$
33,5	$(4,7 \pm 0,9) \cdot 10^4$	$(2,37 \pm 0,40) \cdot 10^8$
44,5	$(8,2 \pm 1,6) \cdot 10^4$	$(2,45 \pm 0,43) \cdot 10^8$

Исходный модельный раствор ВАО содержал $(2,25 \pm 0,4) \cdot 10^7$ Бк/л ^{137}Cs . Содержание α -активных радионуклидов в модельном ВАО было ниже предела обнаружения.

Данные о распределении ^{137}Cs по продуктам технологической схемы представлены на Рис. 5.2.3-3 и в Табл. 20 Приложения.



Режим максимального извлечения радионуклидов



Режим максимального концентрирования радионуклидов

Рисунок 5.2.3-3 – Распределение ^{137}Cs по продуктам технологической схемы при работе установки в двух различных режимах

Анализ полученных данных показывает, что 10 ступеней экстракции обеспечивают извлечение из модельного ВАО более 99,8% ^{137}Cs как в режиме максимального извлечения (на экстракции О:В = 1:1), так и в режиме максимального концентрирования (на экстракции О:В = 1:2). В рафинате, на фоне пониженного содержания ^{137}Cs , становится возможным идентифицировать долгоживущий изотоп ^{125}Sb с активностью $(3,4 \div 4,6) \cdot 10^3$ Бк/л.

В режиме максимального извлечения в резэкстракте, содержащем значительно меньшие, чем в ВАО концентрации стабильных солей, обнаруживаются α -активные радионуклиды с активностью $(1,3 \div 4,0) \cdot 10^3$ Бк/л. Активность ^{137}Cs в резэкстракте в режиме максимального концентрирования превышает исходную в 9 – 11 раз, а в режиме максимального извлечения в 1,6 – 2,7 раза, при ожидаемых коэффициентах концентрирования 10 и 2, соответственно. Резэкстракция радионуклидов раствором 1 моль/л HNO_3 в обоих проверенных режимах проходила полностью, и активность цезия в обратном экстрагенте была ниже 10^5 Бк/л.

После завершения испытаний второго режима провели поступенчатый отбор органической и водной фаз с экстракционного блока.

Результаты анализа проб органической и водной фаз представлены в Табл. 5.2.3-3.

Таблица 5.2.3-3 – Результаты анализа фаз при поступенчатом пробоотборе с блока экстракции для режима II

Номер ступени	Активность фаз, Бк/л		Коэффициент распределения, D
	Органической	Водной	
1	$(2,59 \pm 0,45) \cdot 10^6$	$(9,1 \pm 1,7) \cdot 10^4$	28
2	$(2,4 \pm 0,4) \cdot 10^6$	$(1,85 \pm 0,35) \cdot 10^5$	13
3	$(2,18 \pm 0,35) \cdot 10^6$	$(4,0 \pm 0,7) \cdot 10^5$	5,5
4	$(4,2 \pm 0,7) \cdot 10^6$	$(8,0 \pm 1,4) \cdot 10^5$	5,3
5	$(7,5 \pm 1,3) \cdot 10^6$	$(1,52 \pm 0,24) \cdot 10^6$	4,9
6	$(1,07 \pm 0,18) \cdot 10^7$	$(3,3 \pm 0,6) \cdot 10^6$	3,2
7	$(1,5 \pm 0,23) \cdot 10^7$	$(4,0 \pm 0,7) \cdot 10^6$	3,8
8	$(2,05 \pm 0,35) \cdot 10^7$	$(4,3 \pm 0,7) \cdot 10^6$	4,8
9	$(3,5 \pm 0,6) \cdot 10^7$	$(8,3 \pm 1,4) \cdot 10^6$	4,2
10	$(6,6 \pm 1,1) \cdot 10^7$	$(1,45 \pm 0,23) \cdot 10^7$	4,6

Проведённый после окончания испытаний пробоотбор на экстракционном блоке показал, что значения $D(^{137}\text{Cs})$ падают по мере насыщения органической фазы, и выходят на плато с $D(^{137}\text{Cs}) = 3,2 - 4,8$, численно согласуясь с результатами статического теста. Блок реэкстракции в обоих режимах позволяет проводить процесс раствором 1 моль/л HNO_3 так, что остающаяся в обратном экстрагенте активность ^{137}Cs не превышает 10^5 Бк/л (0,44% от исходной), и обеспечивается извлечение ^{137}Cs из модельного ВАО более чем на 99,8%.

Таким образом, в ходе динамических испытаний был достигнут коэффициент очистки ВАО от ^{137}Cs более 500 при его 10-кратном концентрировании в реэкстракте.

Основные выводы по результатам испытаний

Результаты испытаний подтверждают принципиальную возможность использования экстрагента на основе *n*-изононилкаликс[6]арена для очистки щелочных ВАО ФГУП «ПО «Маяк» до категории НАО. Исходя из полученных данных, исходный щелочной раствор ВАО в такой схеме потребует лишь контрольного осветления, реэкстракцию можно проводить 1 – 2 моль/л раствором азотной или фосфорной кислоты – в зависимости от того, в боросиликатном или алюмофосфатном стекле предполагается

отверждать получаемый концентрат. Предлагаемая технология не требует регенерации обратного экстрагента, поскольку предполагает его самоочищение от продуктов радиоллиза при контакте со свежей порцией сильно щелочных ВАО.

Высокие коэффициенты очистки щелочных ВАО от радионуклидов, полученные в результате испытаний как в статических, так и в динамических условиях, позволяют гарантировано перевести отходы в категорию низкоактивных, что делает возможным их упрощенное захоронение в поверхностных ПЗРО.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны физико-химические основы процессов экстракции актинидов и долгоживущих продуктов деления из кислотных и карбонатно-щелочных сред с использованием каликсаренов.

2. Установлено, что в процессах комплексообразования f -элементов в метаноле и ацетонитриле термодинамические параметры процесса, включая стехиометрию образующих комплексов, близки по численным значениям и не могут служить однозначными маркерами эффективности выделения металла.

3. Для экстракции радионуклидов из азотнокислых сред наиболее эффективны каликс[4]арены и тиакаликсарены с фосфиноксидными заместителями в верхнем ободе, причём эффект наличия каликсареновой платформы наиболее выражен при экстракции трёхвалентных РЗЭ и актинидов и отсутствует при экстракции Тс. Установлено, что переход от структуры каликсарена к тиакаликсарену при сохранении его стабилизации в конусной конформации ведёт к увеличению экстракционной способности соединения по отношению к трёхвалентным РЗЭ и актинидам.

4. Наиболее перспективны для одновременного извлечения ^{241}Am и ^{137}Cs из карбонатно-щелочных сред с $\text{pH} > 13$ гидроксикаликс[8]арен с соотношением *трет*-бутильных и изо-нонильных групп в верхнем ободе 6:2 и гидроксикаликс[6]арен с изо-нонильными заместителями в верхнем ободе. Установлено, что эффективность экстракции радионуклидов функционализированными гидроксикаликс[8]аренами в карбонатно-щелочных средах определяется степенью агрегации молекул экстрагента в растворе. Показано, что наилучшими соединениями для разделения РЗЭ и ТПЭ из карбонатно-щелочных растворов являются производные тиакаликс[4]аренов, обеспечивающие коэффициент разделения пары $\text{Am}/\text{Eu} > 40$ и пары Am/Cm 3 – 8.

5. Подтверждена мицеллярная природа водорастворимых каликс[4]арен-диалкил-фосфиноксидов и зависимость эффективности извлечения радионуклидов от размера мицелл. Разработан и проверен метод выделения и концентрирования радионуклидов водорастворимыми каликс[4]арен-диалкил-фосфиноксидами в аналитических целях

6. Проверка предложенных методов фракционирования азотнокислых ВАО с помощью фосфорилированного каликс[4]арена **C67** подтвердила принципиальную

возможность их применения для обращения с ВАО. Проверка предложенных методов выделения радионуклидов из щелочных ВАО ПО «Маяк» показала, что в статических условиях гидроксикаликс[6]арен **ИН6** за 8 ступеней экстракции позволяет достичь коэффициента очистки ВАО от цезия-137 $\sim 15\ 000$, от α -излучателей ~ 100 . В динамических условиях этот же экстрагент на 10 ступенях экстракции и 6 ступенях реэкстракции обеспечивает коэффициент очистки от цезия-137 > 500 при 10-кратном концентрировании в реэкстракте) без дополнительной промывки экстрагента перед реэкстракцией.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Громов Б.В. Химическая технология облучённого ядерного топлива. / Б.В. Громов, В.И. Савельева, В.Б. Шевченко. – М.: Энергоатомиздат. - 1983. – 352 с.
- 2 Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н., Сафронова З.В. Экстракция америция(III) и европия(III) из азотнокислых растворов бидентатными нейтральными фосфорорганическими соединениями. // Радиохимия. - 2003. - Т. 45. - №4. - С. 319-323.
- 3 Нестеров С.В. Краун-эфиры в радиохимии. Достижения и перспективы. // Успехи химии. - 2000. - Т. 69. - № 9. - С. 840-855.
- 4 Alyapyshev M.Yu., Babain V.A., Tkachenko L.I. Amides of heterocyclic carboxylic acids as novel extractants for high-level waste treatment. // Radiochemistry. – 2014. - V. 56. - № 6. – P. 565-574.
- 5 Law J.D., Herbst R.S., Peterman D.R., Tillotson R.D., Todd T.A. Development of a cobalt dicarbollide/polyethylene glycol solvent extraction process for separation of cesium and strontium to support advanced aqueous reprocessing. // Nucl. Technol. – 2004. – V. 147. - № 2. – P. 284–290.
- 6 Chemical separations in nuclear waste management-the state of the art and a look to the future. / Eds. G.R. Choppin, M.K. Khankhasayev, H.S. Plendl. - Battelle Press Columbus. OH. – 2002. - 96 p.
- 7 Экстракция металлов фенолами / Под ред. А. В. Николаева. – Новосибирск: Наука. - 1976 - 189 с.
- 8 Moyer B.A., Birdwell J.F. Jr., Bonnesen P.V., Delmau L.H. Use of Macrocycles in Nuclear-Waste Cleanup: A Real-World Application of a Calixcrown in Technology for the Separation of Cesium In Macrocyclic Chemistry. Current Trends and Future. – Springer. – Dordrecht. – 2005. - P. 383-405.
- 9 Kozlov P., Remizov M., Logunov M., Koltyshev V. Pretreatment process options of clarified phase from historical HLW storage tanks for further solidification. // Radiat Saf Probl. – 2013. – V. 2. – P. 34–47.
- 10 Степанов С.И., Бояринцев А.В., Важенков М.В., Мясоедов Б.Ф., Назаров Е.О., Сафиулина А.М., Тананаев И.Г., Хан Вин Со, Чекмарев А.М., Цивадзе А.Ю. КАРБЭКС-процесс – новое направление в переработке отработавшего ядерного

- топлива. // Российский химический журнал. Журнал Российского химического общества им. Д.И.Менделеева. – 2010. – Т.54. - № 3. – С. 25-34.
- 11 McKervey M.A., Schwing-Weill M.-J., Arnaud-Neu F. in: *Comprehensive supramolecular chemistry* / Ed. G. W. Gokel. – Pergamon. – Oxford. – 1996. – V. 1. – P. 537.
 - 12 Ludwig R. *Calixarenes in analytical and separation chemistry.* // *Fresenius J. Anal. Chem.* – 2000. – V. 367. – P. 103.
 - 13 Schwing-Weill M.-J., Arnaud-Neu F. *Calixarenes for radioactive waste management.* // *Gazz. Chim. Ital.* – 1997. – V. 127. – P. 687-692.
 - 14 Mokhtari B., Pourabdollah K., Dallali N. *A review of calixarene applications in nuclear industries.* // *J Radioanal Nucl Chem.* – 2011. – V. 287. – P. 921–934.
 - 15 Klimchuk O., Atamas L., Miroshnichenko S., Kalchenko V., Smirnov I., Babain V., Varnek A., Wipff G. *New wide rim phosphomethylated calix[4]arenes in extraction of americium and europium.* // *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry.* – 2004. – V. 49. - P. 47 – 56.
 - 16 Arnaud-Neu F., Schwing-Weill M.-J., Dozol J. F. *Calixarenes for nuclear treatment. Calixarenes 2001* / Eds. Z. Asfari, V. Bohmer, J. Harrowfield, J. Vicens. - Kluwer Academic publishers. – Netherlands. - 2001. – P. 642 - 662.
 - 17 Lamare V., Dozol J.-F., Fuangswasdi S., Arnaud-Neu F., Thuery P., Nierlich M., Asfari Z., Vicens J. *A new calix[4]arene-bis(crown ether) derivative displaying an improved caesium over sodium selectivity: molecular dynamics and experimental investigation of alkali-metal ion complexation.* // *J. Chem. Soc.* – 1999. - *Perkin Trans. 2.* – P. 1855.
 - 18 Fanni S., Arnaud-Neu F., McKervey M.A., Schwing-Weill M.-J., Ziat K. *Dramatic effects of p-dealkylation on the binding abilities of p-tert-butylcalix[6]arenes: New Cs⁺ and Sr²⁺ selective receptors.* // *Tetrahedron Lett.* – 1996. – V. 37. – P. 7975-7978.
 - 19 Casnati A., Barbosa S., Rouquette H., Schwing-Weill M.-J., Arnaud-Neu F., Dozol J. F., Ungaro R. *New Efficient Calixarene Amide Ionophores for the Selective Removal of Strontium Ion from Nuclear Waste: Synthesis, Complexation, and Extraction Properties.* // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V. 123. – P. 12182-12190.
 - 20 Galletta M., Scaravaggi S., Macerata E., Famulari A., Mele A., Panzeri W., Sansone F., Casnati A., Mariani M. *2,9-Dicarbonyl-1,10-phenanthroline derivatives with an*

- unprecedented Am(iii)/Eu(iii) selectivity under highly acidic conditions. // Dalton Transactions. – 2013. - V. 42. - № 48. - P. 16930-16938.
- 21 Macerata E., Sansone F., Baldini L., Ugozzoli F., Brisach F., Haddaoui J., Hubscher-Bruder V., Arnaud-Neu F., Mariani M., Ungaro R., Casnati A. Calix[6]arene-picolinamide extractants for radioactive waste treatment: Effect of additional carboxy binding Sites in the pyridine 6-positions on complexation, extraction efficiency and An/Ln separation. // European Journal of Organic Chemistry. – 2010. – №. 14. - P. 2675-2686.
 - 22 Galletta M., Baldini L., Sansone F., Ugozzoli F., Ungaro R., Casnati A., Mariani M. Calix[6]arene-picolinamide extractants for radioactive waste: Effect of modification of the basicity of the pyridine N atom on the extraction efficiency and An/Ln separation. // Dalton Transactions. – 2010. - V. 39. - № 10. - P. 2546-2553.
 - 23 Sansone F., Galletta M., Macerata E., Trivellone E., Giola M., Ungaro R., Böhmer V., Casnati A., Mariani M. Upper-rim CMPO-substituted calix[6]- and calix[8]arene extractants for the An^{3+}/Ln^{3+} separation from radioactive waste. // Radiochimica Acta. - 2008. - V. 96. - № 4-5. - P. 235-239.
 - 24 Mariani M., Macerata E., Galletta M., Buttafava A., Casnati A., Ungaro R., Faucitano A., Giola M. Partitioning of minor actinides: Effects of gamma irradiation on the extracting capabilities of a selected calixarene-based picolinamide ligand. // Radiation Physics and Chemistry. – 2007. - V. 76. - № 8-9. - P. 1285-1289.
 - 25 Sansone F., Fontanella M., Casnati A., Ungaro R., Böhmer V., Saadioui M., Liger K., Dozol J.-F. CMPO-substituted calix[6]- and calix[8]arene extractants for the separation of An^{3+}/Ln^{3+} from radioactive waste. // Tetrahedron. – 2006. - V. 62. – № 29. - P. 6749-6753.
 - 26 Casnati A., Della Ca N., Fontanella M., Sansone F., Ugozzoli F., Ungaro R., Liger K., Dozol J.-F. Calixarene-based picolinamide extractants for selective Am/Ln separation from radioactive waste. // European Journal of Organic Chemistry. – 2005. - № 11. – P. 2338-2348.
 - 27 Calixarenes / Eds. C. Gutsche, J.F. Stoddart. - Monographs in Supramolecular Chemistry, N°1. – Cambridge: The Royal Society of Chemistry. – 1989.
 - 28 Антипин И.С., Казакова Е.Х., Хабищев В.Д., Коновалов А.И. Фосфорсодержащие каликсарены. // Успехи химии – 1998. - Т. 67. - № 11. – С. 995–1012.

- 29 Gutsche C.D., Dhawan B., Levine J.A., Kwang H. N., Bauer L. J. Calixarenes. 9. Conformational Isomers of the Ethers and Esters of calix[4]arenes. // Tetrahedron. – 1983. – V. 39. – P. 409–426.
- 30 Gutsche C.D., Bauer L.J. Calixarenes. 5. Dynamic NMR Characteristics of *p*-*t*-butylcalix[4]arene and *p*-*t*-butylcalix[8]arene. // Tetrahedron Lett. – 1981 – V. 22. – P. 4763–4766.
- 31 Gutsche C.D., Bauer L.J. Calixarenes. 13. The Conformational Properties of Calix[4]arenes, Calix[6]arenes, Calix[8]arenes and Oxacalixarenes. // J. Chem. Soc. Commun. – 1985. – V. 107. – P. 6052–6059.
- 32 Pavdyuk N.F., Konobeevsky S.T., Amayev A.D. et al. The effect of neutron irradiation on the mechanical properties of structural materials. // Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy. - Geneva. - 1955. - V. 5. - P. 457-465.
- 33 Vdovenko V.M., M.P. Kovalskaia. Separation of Uranium and Plutonium from fission products by extraction with dibutyl ether. // Proceedings of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy. - Geneva. - 1958. - V. 17. - P. 329-332.
- 34 Baumgärtner F. Der Entwicklungsgang zum heutigen Stand der Wiederaufarbeitungstechnik. // Kerntechnik. – 1979. - Jg. 20. - № 2. - P. 74-85.
- 35 Столер С., Ричардс Р. Переработка ядерного горючего. - М.: Атомиздат. - 1964. - 647 с.
- 36 Dzekun E.G., Dubrovsky V.M., Zakharkin B.S. Commercial Reprocessing of WWER-440 Spent Fuel // Proceed. of 3^d Int. Conf. on Nucl. Fuel Reproc. & Waste Manag. “RECOD’91”. – 1991. – V. 1. - P. 44-48.
- 37 Глаголенко Ю.В., Дзекун Е.Г., Ровный С.И.. Переработка облученного ядерного топлива на комплексе РТ-1: история, проблемы, перспективы. // Вопросы радиационной безопасности (ПО «Маяк», Озерск). – 1997. - № 2. - С. 3-12.
- 38 Ровный С.И., Неделина Л.В., Тараканов В.М. и др. Об особенностях разделения плутония и непутона в условиях переработки ОЯТ на комплексе РТ-1. // Радиохимия. – 1998. - Т. 40. - № 4. - С. 331-335.

- 39 Dzekun E.G., Zilberman B.Ya., Zhirnov Yu.P. et al. Evaporation procedures in spent fuel reprocessing. // Proceed. of 3^d Int. Conf. on Nucl. Fuel Reproc. & Waste Manag. "RECOD'91". – 1991. – V. 1. - P. 433-436.
- 40 Зильберман Б.Я. Развитие Пурекс-процесса для переработки высоковыгоревшего топлива АЭС в замкнутом ЯТЦ с точки зрения локализации долгоживущих радионуклидов. // Радиохимия. – 2000. - Т. 42. - № 1. - С. 3-15.
- 41 Lazarev L.N., Lyubtsev R.I., Lebedev V.A. et al. Construction of the plant RT-2 as a way for solving the problem of WWER-1000 spent fuel management in Russia. // 3^d Ann. Sci. Conf. of Nucl. Soc. Intern. (NT'92). Abstracts. St. Petersburg. - 1992. - P. 14-16.
- 42 Зильберман Б.Я., Макарычев-Михайлов М.Н., Сапрыкин В.Ф. и др. Регенерация отработавшего экстрагента ТБФ – разбавитель ректификацией с водяным паром. // Радиохимия. – 2002. - Т.44. - №3. - С. 252-259.
- 43 Zilberman B.Ya., Fedorov Yu.S., Mishin E.N. et al. Superpurex as an optimized TBP-compatible process for long-lived radionuclide partitioning. // Proc. Intern. Conf. Global'2003 (USA). – 2003. - P. 503-507.
- 44 Гладышев М.В., Зильберман Б.Я., Ревякин В.В. и др. Одноциклическая схема экстракционной переработки отработавшего топлива АЭС с сорбционной доочисткой реэкстракта урана. / Вопросы радиационной безопасности (ПО «Маяк», Озерск). – 1998. - № 4. - С. 27-32.
- 45 Волк В.И. Новые подходы к процессу переработки отработавшего ядерного топлива. // Третья Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2000». Тезисы докладов. - 2000. - С. 100-101.
- 46 Москвин А.И. Координационная химия актиноидов. – М.: Атомиздат. – 1975. – 288 с.
- 47 Andreetti G.D., Ugozzoli F. Inclusion properties and host-guest interactions of calixarenes in the solid state. / Eds. J. Vicens and V. Böhmer // Calixarenes. A versatile class of macrocyclic compounds. Topic in Inclusion science. - V. 3. - Kluwer Academic Publishers Dordrecht. - 1991.
- 48 Izatt R.M., Lamb J.D., Hawkins R.T., Brown P.R., Izatt S.R., Christensen J.J. Selective M^+-H^+ coupled transport of cations through a liquid membrane by macrocyclic calixarene ligands. // J. Am. Chem. Soc. – 1983. – V. 105. – P. 1782-1785.

- 49 Izatt R.M., Hawkins R.T., Christensen J.J., Izatt S.R. Cation transport from multiple alkali cation mixtures using a liquid membrane system containing a series of calixarene carriers. // J. Am. Chem. Soc. – 1985. – V. 107. – P. 63-66.
- 50 Izatt R.M., Christensen J.J., Hawkins R.T. // US Patent 4,477,377, 16 Oct 1984 (Chem. Abstr., 101:21833m).
- 51 Bunzli J.-C.G., Harrowfield J.McB. Lanthanide ions and calixarenes” / Eds. J. Vicens and V. Böhmer // Calixarenes. A versatile class of macrocyclic compounds. - Kluwer Academic Publishers. – Dordrecht. – 1991. – P. 210-231.
- 52 Iwamoto K., Araki K., Sinkai S. Conformations and Structures of tetra-O-alkyl-*p-t*-butylcalix[4]arenes. How is the conformation of calix[4]arenes immobilized? // J. Org. Chem. – 1991. – V. 56. – P. 4955–4962.
- 53 Maskal M., Naven R. T., Warmuth R. Conformational Restriction of Calixarenes by ‘meta’-Substitution. // Tetrahedron Lett. – 1995. – V. 36. – P. 9361–9364.
- 54 Arduini A., Pochini A., Reverberi S., Ungaro R. *p-t*-butylcalix[4]arene Tetracarboxylic Acid. A Water Soluble Calixarene in a Cone Structure. // J. Chem. Soc. Commun. – 1984 - № 15. – P. 981-982.
- 55 Gutsche C.D., Pagoria P.E. Calixarenes. 16. Functionalized calixarenes: the direct substitution route. // J. Org. Chem. – 1985. – V. 50. – P. 5795-5802.
- 56 Gutsche C.D., Alam I. Calixarenes. 23. The complexation and catalytic properties of water-soluble calixarenes. // Tetrahedron. – 1988. – V.44. - № 15. – P. 4689-4694.
- 57 Sinkai S., Araki K., Tsubaki T., Arimura T., Manabe O. New Synthesis of Calixarenes *p*-Sulphonates and *p*-Nitrocalixarenes. // Chem. Soc., Perkin. Trans. 1. – 1987. – P. 2297-2299.
- 58 Sinkai S., Mori S., Tsubaki T., Sone T., Manabe O. Water-soluble Host Molecules derived from calix[6]arene. // Tetrahedron Lett. – 1984. – V. 25. – P. 5315-5318.
- 59 Schwing M.J., McKervery M.A. Chemically modified calixarenes as new selective receptors for monovalent cations. / Eds. J. Vicens and V. Böhmer. Calixarenes. A versatile class of macrocyclic compounds. - Kluwer Academic Publishers. – Dordrecht. - 1991.
- 60 Arnaud-Neu F. Solution chemistry of lanthanide macrocyclic complexes. // Chem. Soc. Reviews. – 1994. – V. 23. – P. 235-241.

- 61 Arnaud-Neu F., Cremin S., Harris S., Mckervery M.A., Schwing-Weill M.J., Schwinte P., Walker A. Cation complexation by chemically modified calixarenes. Part 9. Complexation of Pr^{3+} , Eu^{3+} , Yb^{3+} and Th^{4+} ions by calixarene carboxylates. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1997. – P. 329-334.
- 62 Ludwig R., Nguyen T.K.D., Kunogi K., Tachimory S. // Proc. 2nd Intern. Symp. NUCEF'98 on Safety Research and Development of Base Technology on Nucl. Fuel Cycle, Nov. 16, 1998, Hitachivaha, Ibaraki.
- 63 Malkhede D.D., Dhadke P.M., Khopkar S.M. Liquid-liquid extraction of thorium(IV) with hexaacetato calix[6]arene. // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 1999. – V. 241. - № 1. – P. 179-182.
- 64 Danil de Namor A.F., Jafou O. Complexation of calixarene derivatives and lanthanide cations in non aqueous media. // J. Phys. Chem. B. – 2001. – V. 105. № 33. – P. 8018-8027.
- 65 Danil de Namor A.F., Baron K., Chahine S., Jafou O. Complexation of calix[4]arene derivatives and trivalent cations in dipolar aprotic media. // J. Phys. Chem. B. – 2004. – V. 108. – № 6. - P. 1082-1089.
- 66 Casnati A., Pochini A., Ungaro R., Ugozzoli F., Arnaud-Neu F., Fanni S., Schwing M.J., Egberink R.J.M., De Jong F., Reinhoudt D.N. Synthesis, complexation, and membrane transport studies of 1,3-alternate calix[4]arene-crown-6 conformers: A new class of cesium selective ionophores. // J. Am. Chem. Soc. – 1995. – V.117. - № 10. – P. 2767-2777.
- 67 Arnaud-Neu F., Asfari Z., Souley B., Vicens J. Binding Properties Of Calix[4]-Bis-Crowns Towards Alkali Cations. / Eds. J. Vicens. The Chemistry of Calixarenes // New J. Chem. – 1996. – V. 20. – P. 453–463.
- 68 Schwing-Weill M.J., Arnaud-Neu F. Calixarenes for radioactive waste management. // Gazz. Chim. Ital. – 1997. – V. 127. – P. 687-692.
- 69 Yamamoto H., Shinkai S. Molecular Design of Calix[4]arene-hosted Sodium Selective Electrodes which show remarkably high $10^{5.0} - 10^{5.3}$ Sodium/Potassium Selectivity. // Chem. Lett. – 1994. – V. 23. - № 6. - P. 1115–1118.
- 70 Casnati A., Pochini A., Ungaro R., Bocchi C., Ugozzoli F., Egberink R.J.M., Richard J.M., Struijk H., Lugtenberg R., De Jong F., Reinhoudt D.N. 1,3-Alternate

- calix[4]arenecrown-5 conformers: new synthetic ionophores with better K^+/Na^+ selectivity than valinomyti.” // *Chem. Eur. J.* – 1996. – V. 2. – P. 436–445.
- 71 Arnaud-Neu F., Arnecke R., Böhmer V., Fanni S., Gordon J.L.M., Schwing-Weill M.J., Vogt W. Crown ether derivatives of calix[5]arenes : synthesis and complexation properties. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* – 1996. – P. 1855-1860.
 - 72 Dozol J.-F., Böhmer V., McKervey A.M., Lopez-Calhorra F., Reinhoudt D., Schwing M.J., Ungaro R., Wipff G. New macrocyclic extractants for radioactive waste treatment: ionizable crown ethers and functionalized calixarenes. // Contract N° F12W-CT-0062, Final report, EUR 17615 EN (1997).
 - 73 Asfari Z., Bressot C., Vicens J., Hill C., Dozol J.F., Rouquette H., Eymard S., Lamare V., Tournois B. Doubly crowned calix[4]arenes in the 1,3-alternate conformation as cesium-selective carriers in supported liquid membranes. // *Anal. Chem.* – 1995. – V. 67. – P. 3133–3139.
 - 74 Hill C., Dozol J.F., Lamare V., Rouquette H., Eymard S., Tournois B., Vicens J., Asfari Z., Bressot C., Ungaro R., Casnati A. Nuclear waste treatment by means of supported liquid membranes containing calixcrown compounds. // *J. Incl. Phenom.* – 1994. – V. 19. – P. 399-408.
 - 75 Ungaro R., Dozol J.F., Arnaud F., Schwing M.J., Wipff G., Reinhoudt D.N. // *Fourth Conference of the European Commission on the Management and Disposal of Radioactive Waste, Luxembourg (1996)*, 119-133.
 - 76 Dozol J.F., Asfari Z., Hill C., Vicens J. // French patent number 92 14245, Nov. 26 1992, international number WO 94 12502.
 - 77 Dozol J.F., Rouquette H., Ungaro R., Casnati A. // French patent number 93 04566, Apr. 19 1993, international number WO 94 24138.
 - 78 Dozol J.F., Lamare V., Bressot C., Ungaro R., Casnati A., Vicens J., Asfari Z. // French patent number 97 02490, Mar. 3 1997, international number WO98 39321.
 - 79 Dozol J.F., Simon N., Lamare V., Rouquette H., Eymard S., Tournois B., De Marc D. A solution for cesium removal from high-salinity acidic or alkaline liquid waste: The crown calix[4]arenes. // *Sep. Sci. Technol.* – 1999. – V. 34. – P. 877-909.
 - 80 Haverlock T.J., Sachleben R.A., Bonnesen P.V., Moyer B.A. Analysis of equilibria in the extraction of cesium nitrate by calix[4]arene-bis(t-octylbenzo-crown-6) in 1,2-dichloroethane. // *J. Incl. Phenom.* – 2000. – V. 36. – P. 21-37.

- 81 Sachleben R.A., Urvoas A., Bryan J.C., Haverlock T.J., Hay B.J., Moyer B.A. Dideoxygenated calix[4]arene crown-6 ethers enhanced selectivity for cesium over potassium and rubidium. // Chem. Commun. – 1999. - P. 1751-1752.
- 82 Gründer M., Dozol J.F., Asfari Z., Vicens J. Simultaneous removal of technetium and cesium by functionalized calixarenes from acidic liquid waste. // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 1999. – V. 59. – P. 241.
- 83 Dodi A. Perfecting the separation and measurement of calixarene Dioctyl Calix-[4]-Crown-6 by high performance liquid chromatography with UV detection. // Analusis. – 2000. – V. 28. - № 1. – P. 93–96.
- 84 Arduini A., Pochini A., Reverberi S., Ungaro R., Andreetti G.D., Ugozzoli F. The Preparation and Properties of a New Lipophilic Sodium Selective Ether Eater Ligand Derived from *p*-tert-butyl-calix[4]arene. // Tetrahedron. – 1986. – V. 42. – P. 2089–2100.
- 85 Arnaud-Neu F., Schwing-Weill M.J., Ziat K., Cremin S., Harris S.J., McKervey M.A. Selective Alkali and Alkaline Earth Cation Complexation by Calixarene Amides. // New J. Chem. – 1991. – V. 15. – P. 33–37.
- 86 Muzet N., Wipff G., Casnati, A. Domiano L., Ungaro R., Ugozzoli F. Alkaline Earth and Uranyl Cation Complexes of Calix[4]arene Tetraamide: MD and FEP Simulations in Aqueous and Acetonitrile Solutions and X-ray Structure of its Sr(Picrate)₂ Complex. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 1996. – P. 1065-1075.
- 87 Arnaud-Neu F., Barbosa S., Schwing-Weill M.J., Casnati A., Ungaro R., Dozol J.-F. / Eds. C. Davies // Euradwaste 1999. Radioactive Waste Management Strategies and Issues, Fifth European Commission Conference on Radioactive Waste Management and Disposal and Decommissioning. – Luxembourg. – 2000. – P. 394.
- 88 Sidall III T.H. Bidentate organophosphorus compounds as extractants - II: Extraction mechanisms for cerium(III) nitrate. // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1964. – V.26. – № 11. - P. 1991-2003.
- 89 Романовский В.Н., Шадрин А.Ю., Зильберман Б.Я., Бабаин В.А., Смирнов И.В., Шмидт О.В. Экстракционное извлечение долгоживущих радионуклидов из ВАО, часть 1. // Вопросы радиационной безопасности. – 2004. – Т. 1. - № 33. – С. 3-19.
- 90 Schulz W.W., Navratil J.D. Bifunctional organophosphorus liquid-liquid extraction reagents: development and applications. // Sep. Sci. Technol. – 1984. – V. 19. – P. 927-941.

- 91 Horwitz E.P., Kalina D.G., Muscatello A.C. The extraction of thorium(IV) and uranium(VI) by dihexyl-N,N-diethylcarbamoylmethylphosphonate from aqueous nitrate media. // Sep. Sci. Technol. – 1981. – V. 16. – P. 403-416.
- 92 Kalina D.G., Horwitz E.P., Kaplan L., Muscatello A.C. Extraction of Am(III) and Fe(III) by selected dihexyl N,N-dialkylcarbamoylmethyl-phosphonates, -phosphinates and -phosphine oxides from nitrate medi. // Sep. Sci. Technol. – 1981. – V. 16. – P. 1127-1145.
- 93 Arnaud-Neu F., Barbosa S., Byrne D., Charbonniere L.J., Schwing-Weill M.J., Ulrich G. Binding of lanthanide (III) and thorium (IV) by phosphorylated calixarenes. / Eds. G.J. Lumetta, R.D. Rogers , A.S. Gopalan // Calixarenes for separation. - ACS Symposium Series 757. - Am. Chem. Soc., Washington, DC. – 2000. – P. 150-163.
- 94 Malone J.F., Marrs D.J., McKervery M.A., O'Hagan P., Thompson N., Walker A., Arnaud-Neu F., Mauprivez O., Schwing-Weill M.J., Dozol J.F., Rouquette H., Simon N. Calix[n]arene phosphine oxides. A new series of cation receptors for extraction of europium, thorium, plutonium and americium in nuclear waste treatment. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1995. - № 20. - P. 2151-2153.
- 95 Arnaud-Neu F., Browne J.K., Byrne D., Marrs D.J., McKervery M.A., O'Hagan P., Schwing-Weill M.J., Walker A. Extraction and complexation of alkali, alkaline earth, and *f*-element cations by calixaryl phosphine oxides. // Chem. Eur. J. – 1999. – V. 5. – P. 175-186.
- 96 Yaftian M.R., Burgard M., Matt D., Dieleman C.B., Rastegar F. Solvent extraction of the rare-earth metal ions by a cone-shaped calix[4]arene substituted at the lower rim by four -CH₂P(O)Ph₂ ligands. // Solv. Extr. Ion Exch. – 1997. – V. 15. –P. 975-989.
- 97 Horwitz E.P., Kalina D.G., Diamond H., Vandegrift D.G., Schultz W.W. The TRUEX process - a process for the extraction of the transuranic elements from nitric acid wastes utilizing modified PUREX solvent. // Solvent Extr. Ion Exch. – 1985. – V. 3. – P. 75-109.
- 98 Rozen A.M., Volk V.I., Vakhrushin A.Yu., Zakharkin B.S., Kartasheva N.A., Krupnov B.V., Nikolotova Z.I. Extractants for exhaustive recovery of TPEs from radiochemical production. // Radiochemistry. – 1999. – V. 41. - № 3. – P. 205–211.
- 99 Litvina M.N., Chmutova M.K., Myasoedov B.F., Kabachnik M.I. REE and Americium Extraction and their separation factors in systems 'nitric acid - diaryl(dialkyl)-

- [dialkylcarbamoylmethyl]-phosphine oxides. // *Radiochemistry*. – 1996. – V. 38. – № 6. – P. 525-530.
- 100 Horwitz E.P., Diamond H., Martin K.A. Extraction of selected actinides in the (III), (IV) and (VI) oxidation states from hydrochloric acid by O-phi D(iB)CMPO: the TRUEX-chloride process" // *Solvent Extr. Ion Exch.* – 1987. – V. 5. – P. 447-470.
 - 101 Dozol J.-F., Lopez-Calahorra F., McKerverey M.A., Böhmer V., Ungaro R., Schwing M.J., Arnaud F., Reinhoudt D.N., Wipff G. // *Fourth European Conference of the European Commission on Management and Disposal of Radioactive Waste*, EUR 17543 EN. – 1997. – P. 104-118.
 - 102 Arnaud-Neu F., Böhmer V., Dozol J.-F., Grüttner C., Jakobi R.A., Kraft D., Mauprivez O., Rouquette H., Schwing-Weill M.J., Simon N., Vogt W. Calixarenes with Diphenylphosphoryl Acetamide Functions at the Upper Rim. A new Class of Highly Efficient Extractants for Lanthanides and Actinides. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* – 1996. – P. 1175–1182.
 - 103 Delmau L., Simon N., Schwing-Weill M.J., Arnaud-Neu F., Dozol J.-F., Eymard S., Tournois B., Böhmer V., Grüttner C., Musigmann C., Tunayar A. CMPO-substituted calix[4]arenes, extractants with selectivity among trivalent lanthanides and between trivalent actinides and lanthanides. // *Chem. Commun.* – 1998. – P. 1627-1628.
 - 104 Delmau L., Simon N., Schwing-Weill M.J., Arnaud-Neu F., Dozol J.F., Eymard S., Tournois B., Grüttner C., Musigmann C., Tunayar A., Böhmer V. Extraction of trivalent lanthanides and actinides by 'CMPO-like' calixarenes. // *Sep. Sci. Technol.* – 1999. – V. 34. – P. 863-876.
 - 105 Schmidt C., Saadioui M., Böhmer V., Host V., Spirlet M.R., Desreux J.-F., Brisach F., Arnaud-Neu F., Dozol J.-F. Modification of calix[4]arenes with CMPO functions at the wide rim. Synthesis, solution behaviour, and separation of actinides from lanthanides. // *Org. Biomol. Chem.* – 2003. – V. 1. – P. 4089-4096.
 - 106 Barbosa S., Garcia Carrera A., Matthews S.E., Arnaud-Neu F., Böhmer V., Dozol J.F., Rouquette H., Schwing-Weill M.J. Calix[4]arenes with CMPO functions at the narrow rim. Synthesis and extraction properties. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* – 1999. – P. 719-723.

- 107 Cherfa S. Etude structurale de la complexation de l'uranyle et des ions lanthanides par des calixarènes fonctionnalisés par le CMPO. // Thèse de Doctorat. – 1998. - Paris XI, Orsay.
- 108 Herschbach H., Brisach F., Haddaoui J., Saadioui M., Leize E., Van Dorselaer A., Arnaud-Neu F., Böhmer V. Lanthanide complexation with CMPO and CMPO calix[4]arene in solution: spectrophotometric and electro-spray mass spectrometric approaches. // *Talanta*. – 2007. – V. 74. – P. 39–46.
- 109 Micellization, solubilization and microemulsions. / Ed. K. Mittal // Plenum, New York. – 1977.
- 110 Paleologos E., Giokas D., Karayannis M. Micelle-mediated separation and cloud-point extraction. // *Trends Anal. Chem.* – 2005. – V. 24. - № 5. - P. 426–436.
- 111 Watanabe H. Solution behavior of surfactants. // Eds. K. Mittal, E. Fendler Plenum Press, New York. – 1982.
- 112 Pelizzetti E., Pramauro E. Analytical applications of organized molecular assemblies. // *Anal Chim Acta*. – 1985. – V. 169. – P. 1–29.
- 113 Paleologos E., Stalikas C., Tzouwara-Karayanni S., Karayannis M. Selective speciation of trace chromium through micellemediated preconcentration, coupled with micellar flow injection analysis-spectrofluorimetry. // *Anal Chim Acta*. – 2001. – V. 436. – P. 49–57.
- 114 Silva M., Fernandes L., Olsina R., Stacchiola D. Cloud point extraction, preconcentration and spectrophotometric determination of erbium(III)-2(3,5-dichloro-2-pyridylazo)-5-dimethylaminophenol. // *Anal Chim Acta*. – 1997. – V. 342. – P. 229–238.
- 115 Ortega C., Cerutti S., Olsina R., Silva M., Martinez L. Online complexation/cloud point preconcentration for the sensitive determination of dysprosium in urine by flow injection inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2003. – V. 375. – P. 270–274.
- 116 Vodolazkaya N., Mhchedlov-Petrosyan N., Bogdanova L. et al // Ed. V. Ryabchenko. From molecules to functional architecture. Supramolecular interactions. - East Publisher House, Donetsk. – 2012.
- 117 Zakharova L., Kudryashova Yu., Selivanova N., Voronin M., Ibragimova A. et al. Novel membrane mimetic systems based on amphiphilic oxyethylated calix[4]arene: aggregative and liquid crystalline behavior. // *J. Membr. Sci.* – 2010. – V. 364. – P. 90–101.

- 118 Kudryashova Yu., Valeeva F., Zakharova L., Solovieva S. et al New organized systems based on amphiphilic oxyethylated Calix[4]arene. // Colloidal J. – 2012. – V. 74. – P. 67–77.
- 119 Mustafina A., Zakharova L., Elistratova J., Kudryashova Yu., Solovieva S. et al. Solution behavior of mixed systems based on novel amphiphilic cyclophanes and Triton X100: aggregation, cloud point phenomenon and cloud point extraction of lanthanide ions. // J. Colloid. Interface Sci. – 2010. – V. 346. – P. 405–413.
- 120 Mustafina A., Elistratova J., Burilov A., Knyazeva I. et al. Cloud point extraction of lanthanide (III) ions via use of Triton X-100 without and with water-soluble calixarenes as added chelating agents. // Talanta. – 2006. – V. 68. – P. 863–868.
- 121 Asano Yu., Tomiyasu H. New reprocessing system using the complex formation of hexavalent actinide ions with carbonate / Proceedings of the 2nd Japan – Korea seminar of advanced reactors. - 1996. - P. 175-182.
- 122 Tomiyasu H., Environmentally acceptable nuclear fuel cycle development of a new reprocessing system / Progress in Nuclear Energy. – 1998. - V. 32. - № 3-4. - P. 421-427.
- 123 Asanuma N., Asano Yu., Tomiyasu H. Concept of a new nuclear fuel reprocessing in non-acidic aqueous solutions. / RECOD 98. 5 International conference on recycling, conditioning and disposal. Paris (France), SFEN. - 1998. - P. 709-716.
- 124 Asanuma N., Harada M., Ikeda Y., Tomiyasu H. New approach to the nuclear fuel reprocessing in non-acidic aqueous solutions. // Journal of Nuclear Science and Technology. - 2001. - V. 38. - №10. - P. 866-871.
- 125 Nogami M., Kim S.-Y., Asanuma N., Ikeda Y. Adsorption behavior of amidoxime resin for separating actinide elements from aqueous carbonate solutions. // J. Alloys and compounds. - 2004. – V. 374. - № 1-2. - P. 269-271.
- 126 Suzuki K. Simple reprocessing system based on dissolution of fuels in carbonate aqueous solutions. // Suzuki K., Nogami M., Asanuma N., Ikeda Y., Fida M., Kikuchi T., Tamaki Y., Chikazawa T., Tomiyasu H. - 2009. – 20 c.
- 127 Goff G.S., Taw F.L., Peper Sh.M. et al. Separation of uranium from fission products in spent nuclear fuel using aqueous H₂O₂ carbonate solutions. / Los Alamos Nat. Lab. AIChE Annual Meeting. - 2006. - № NM 87545.
- 128 Goff G.S., Brodnax L.F., Cisneros M.R., Runde W.H. Redox Chemistry of Actinides in Peroxide-Carbonate Media: Applications to Developing a Novel Process for Spent

- Nuclear Fuel Reprocessing. / Los Alamos National Lab. AIChE Annual Meeting. – 2007. - 11-06-07.
- 129 Goff G.S., Brodnax L.F., Cisneros M.R., et al. Development of a Novel Alkaline Based Process for Spent Nuclear Fuel Recycling. / Los Alamos National Lab. AIChE Annual Meeting. – 2007. - 11-07-07.
 - 130 Peper Sh.M., Brodnax L. F., Field S.E. et al. Kinetic study of the oxidative dissolution of UO_2 in aqueous carbonate media. // Ind. Eng. Chem. Res. - 2004. - V. 43. - № 26. - P. 8188 – 8193.
 - 131 Goff G.S., Brodnax L.F., Cisneros M.R., et al. First identification and thermodynamic characterization of the ternary U(VI) species, $\text{UO}_2(\text{O}_2)(\text{CO}_3)_2^{4-}$, in $\text{UO}_2\text{-H}_2\text{O}_2\text{-K}_2\text{CO}_3$ Solutions. // J. Inorg. Chem. - 2008. - V. 47. - № 6. - P. 1984-1990.
 - 132 Smith S.C., Peper Sh.M., Douglas M., et al. Dissolution of uranium oxides under alkaline oxidizing conditions. // J. Radioanal. Nucl. Chem. - 2010. - V. 281. - № 3. - P. 339-346.
 - 133 Asanuma N., Harada M., Nogami M., Suzuki K., Kikuchi T., Tomiyasu H., Ikeda Y. Anodic dissolution of UO_2 pellet containing simulated fission products in ammonium carbonate solution. // J. Nucl. Sci. Technol. - 2006. - V. 43. - №3. - P. 255-262.
 - 134 Stepanov S.I., Boyarintsev A.V., Vazhenkov M.V., Myasoedov B.F., Nazarov E.O., Safiulina A.M., Tananaev I.G., Hen Vin So, Chekmarev A.M., Civadze A.Yu. CARBEX Process, A New Technology of Reprocessing of Spent Nuclear Fuel. // Russian Journal of General Chemistry. - 2011. - V. 81. - №. 9. – P. 1949–1959.
 - 135 Бояринцев А.В., Гончарова А.В., Хан Вин Со, Важенков М.В., Назаров Е.О., Сафиулина А.М., Степанов С.И., Чекмарев А.М. Экстракционный карбонатный аффинаж урана в КАРБЭКС-процессе. // Седьмая Российская конференция по радиохимии «РАДИОХИМИЯ-2012»: Тезисы докладов, г.Дмитровград, 15-19 октября 2012 г. – Дмитровград: ООО «ВДВ «ПАК». - 2012. – С.110.
 - 136 Степанов С.И., Чекмарев А.М., Бояринцев А.В., Цивадзе А.Ю. Последние достижения в разработке карбонатно-щелочных методов переработки ОЯТ / Тез. докл. VIII Всерос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2015». 28 сентября – 2 октября 2015. Железногорск. - 2015. - С. 220.
 - 137 Степанов С.И., Чекмарев А.М., Бояринцев А.В., Цивадзе А.Ю. Экстракционный аффинаж урана в КАРБЭКС процессе по данным лабораторных испытаний. / Тез.

- докл. VIII Всерос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2015». 28 сентября – 2 октября 2015. Железногорск. - 2015. - С. 219.
- 138 Абашев Л.М., Бояринцев А.В., Степанов С.И. Экстракционный карбонатный аффинаж урана U(VI) в КАРБЭКС-процессе // Седьмая Российская молодежная школа по радиохимии и ядерным технологиям: Тезисы докладов. Озерск, 12-16 сентября 2016 г. – Озерск: РИЦ ВРБ ФГУП «ПО Маяк». - 2016. – С. 19-20.
 - 139 Степанов С.И., Чекмарев А.М., Цивадзе А.Ю. Развитие карбонатно-щелочных методов переработки ОЯТ в России. // V Международная конференция-школа по химической технологии ХТ'16: сб. тезисов докладов сателлитной конференции XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. 16-20 мая 2016 г.: в 3 т. – Волгоград: ВолгГТУ. - 2016. - Т. 1. - С. 163-165.
 - 140 Бояринцев А.В., Абашев Л.М., Степанов С.И., Жилов В.И., Чекмарев А.М., Цивадзе А.Ю. Экстракционный карбонатный аффинаж урана. Разделение U(VI), Ce(IV) и Ln(III) из водных карбонатных растворов карбонатом МТОА. // Доклады академии наук. – 2017. - Т. 473. - № 4. - С.435–438.
 - 141 Степанов С.И., Чекмарев А.М. Перспективы применения Карбэкс-процесса для переработки ОЯТ РБН. // Вопросы атомной науки и техники. Серия материаловедение и новые материалы. - 2013. Т. 75. - № 2. - С. 108-115.
 - 142 Степанов С.И. Радиохимическая переработка отработавшего ядерного топлива: учеб. пособие: в 2 ч. Часть 2. Неводные методы. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. - 2013. – 96 с.
 - 143 Сан Тун, Бояринцев А.В., Маунг Маунг Аунг, Хейн Пьей, Степанов С.И., Чекмарев А.М. Экстракция урана(VI) из фторидно-карбонатных растворов фторидом метилтриоктиламмония // Успехи химии и химической технологии: сб. научн. тр. Том XXVI. № 6 (135). – М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева. - 2012. – С. 118-122.
 - 144 Степанов С.И., Чекмарев А.М., Бояринцев А.В., Цивадзе А.Ю. КАРБОФТОРЭКС процесс – водно-химический метод переработки фторидных огарков ГФТ. / Тез. докл. VIII Всерос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2015». 28 сентября – 2 октября 2015. Железногорск. - 2015. - С. 78.
 - 145 Бояринцев А.В., Степанов С.И., Чехлов А.А., Чурбанов С.Н., Чекмарев А.М. Определение состава смешанных аква-гидроксо-карбонатных комплексов U(VI) в системах $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ методом

- производной электронной спектроскопии. // Сб. научн. трудов Успехи в химии и хим. технологии. XI Межд. конгресс молодых ученых по химии и хим. технологии «МКХТ-2015». Т. XXIX. № 6 (165). М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. - 2015. - С. 74-75.
- 146 Бояринцев А.В., Чехлов А.А., Чурбанов С.Н., Степанов С.И., Чекмарев А.М. Определение состава смешанных аква-гидроксо-карбонатных комплексов U(VI) в системе $\text{UO}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ методом производной электронной спектроскопии. // Сб. научн. трудов Успехи в химии и хим. технологии. XI Межд. конгресс молодых ученых по химии и хим. технологии «МКХТ-2015». Т. XXIX. № 6 (165). М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. - 2015. - С. 76-77.
- 147 Бояринцев А.В., Степанов С.И., Чекмарев А.М., Цивадзе А.Ю. Химия смешанных комплексных соединений уранила по данным производной электронной спектроскопии. / Тез. докл. VIII Всерос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2015». 28 сентября – 2 октября 2015. Железногорск. - 2015. - С. 47.
- 148 Степанов С.И., Бояринцев А.В., Поляков С.А., Вольф А.С., Чекмарев А.М., Цивадзе А.Ю. Химия Карбэкс-процесса. Идентификация полос поглощения лигандов в электронных спектрах водных растворов $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$. // Доклады академии наук. – 2016. - Т. 469. – №. 3. – С. 308–314.
- 149 Бояринцев А.В., Степанов С.И., Чехлов А.А., Чекмарев А.М., Цивадзе А.Ю. Химия КАРБЭКС-процесса. Идентификация полос поглощения лигандов в электронных спектрах водных растворов $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{O}_2)\text{CO}_3)_2]$. // Доклады академии наук. – 2016. - Т. 469. – №. 5. – С. 571–576.
- 150 Степанов С.И., Чекмарев А.М. Экстракция редких металлов солями четвертичных аммониевых оснований. М.: ИздАТ. - 2004. – 348 с.
- 151 Степанов С.И., Хан Вин Со, Сан Тун, Бояринцев А.В., Чекмарев А.М. Экстракция пероксидно-карбонатных комплексов U(VI) из карбонатных растворов карбонатом метилтриоктиламмония. // Доклады Академии наук. – 2013. – Т. 453. - № 1. - С. 55–60.
- 152 Nair G.M., Chander K., Joshi J.K. Hydrolysis constant of Plutonium (III) and Americium (III). // Radiochem. Acta. – 1982. – V. 30. - № 1. – P. 37-41.
- 153 Москвин А.И. Гидролитическое поведение нептуния (IV, V, VI). / Радиохимия. – 1971. – Т. 13. - № 5. – С. 681-684.

- 154 Rabideau S.W., Lemons J.F. The potential of Pu (III) Pu (IV) couple and equilibrium constants for some complexes ions of Pu(IV). // J. Amer. Chem. Soc. – 1951. – V. 73. - № 5. – P. 2895–2899.
- 155 Metivier H., Guillaumont G. Hydrolyse du plutonium tetravalent. // Rad. Radioanal. Lett. – 1972. – V. 10. - № 2. – P. 27-35.
- 156 Pazukhin E.V., Kudryavtzev E.G. Stability constants of hydrolyzed forms of Pu (IV) and solubility product of its hydroxide. // Radiokhimiya. – 1990. – V. 32. - № 4. – P. 18.
- 157 Sullivan J.C., Hindman J.S. The hydrolysis of Neptunium (IV). // J. Phys. Chem. – 1959. – V. 63. - № 8. – P. 1332-1333.
- 158 Dellesite A., Baybarz R.D. A spectrophotometric study of the complexing of Am^{3+} with aminopolyacetic acids. // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1969. – V. 31. - № 7. – P. 2201-2233.
- 159 Martin B., Kikindai T., Gourisse D. / Report CEA-N-1044. – 1968.
- 160 Myasoedov B.F., Guseva L.I., Lebedev I.A., Milyukova M.S., Chmutova M.K. In Analiticheskaya khimiya transplutoniyevykh elementov. Nauka, Moscow. - 1972. - P. 54.
- 161 Causson A., Abazli H., Nectoux F. / Actinides. Abstracts of the International Conference. CAE, Provance. - 1985. - P. 97.
- 162 Pershin A.S., Sapozhnikova T.V. Hydrolysis of Americium (III). // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 1990. – V. 143. - № 2. – P. 455-462.
- 163 Seaborg G.T., Katz J.J. Actinides (Russian version). – Moscow, Inostr. Lit. Publ. - 1955. P. 273.
- 164 Shiloh M., Givon M., Marcus Y. a spectrophotometric study of trivalent actinide complexes in solutions – III [1]: americium with bromide, iodide, nitrate and carbonate ligands [2]. // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1969. – V. 31. – P. 1807-1814.
- 165 C. Keller, D. Fang. Uber karbonatokomplexe des dreiwertigen Urans und Plutoniums. // Radiochim. Acta. – 1969. – V. 11. – P. 123.
- 166 Zubarev V.G., Krot N.N. Isolation of Americium (V) oxalate compounds from solutions. // Radiokhimiya. – 1982. – V. 24. - № 3. – P. 319.
- 167 Севостьянова Е.П., Халтурин Г.В. О гидролитическом поведении нептуния (V)/ // Радиохимия. – 1976. – Т. 18. - № 6. – С. 870-876.
- 168 Nitsche H., Edelstein N.N. Solubilities and Spectation of Selected transuranium ions. A comparosin of a non-complexing solution with groundwater from Nevasa Tuff site. // Radiochim. Acta. – 1989. – V. 39. - № 1. – P. 23-25.

- 169 Dam J.R., Kraus K.A. / Report CL-P-404 (1945) – April 15. - 1945.
- 170 Dam J.R., Kraus K.A. Report CL-P-414 (1945) – May. – 1945.
- 171 Kraus K.A., Dam J.R. / Nat. Nucl. En. - Paper 4.15. - Ser. Div. 14B., NY. - McGraw-Hill Book Co. Inc. NY. - 1949. - P. 345.
- 172 Sulluivan J.C., Choppin G.R., Rao L.F. Colorimetric studies of NpO_2 hydrolysis. // Radiochim. Acta. – 1991. – V. 54. - № 1. – P. 17-20.
- 173 Gelman A.D., Zaitseva V.P. Behaviour of pentavalent plutonium nitrate solutions. // Radiochemistry. – 1965. – V. 7. - № 1. – P. 49.
- 174 Koide Y., Oka T., Imamura A., Shosenji H., Yamada K. Study of collectors. XIII. The selective flotation of cesium ion with resorcinol-type calix[4]arenes with alkyl side chains. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1993. – V. 66. – P. 2137-2142.
- 175 Dozol J.F, Ludwig R. / Ed. B.A. Moyer. Ion Exchange and Solvent Extraction. - CRC Press: Boca Raton, FL. - 2010. - P. 195.
- 176 Bonnesen P.V., Delmau L.H., Moyer B.A., Lumetta G.J. Development of effective solvent modifiers for the solvent extraction of cesium from alkaline high-level tank waste. // Solvent Extr. Ion Exch. – 2003. – V. 21. – P. 141-170.
- 177 Bonnesen P.V., Delmau L.H., Moyer B.A., Leonard R.A. A Robust Alkaline-Side CSEX Solvent Suitable for Removing Cesium from Savannah River High Level Waste. // Solvent Extr. Ion Exch. – 2000. – V. 18. - № 6. – P. 1079–1108.
- 178 Engle N.L., Bonnesen P.V., Tomkins B.A., Haverlock T.J., Moyer B.A. Synthesis and Properties of Calix[4]arene-bis[4-(2-ethylhexyl)benzo-crown-6], a Cesium Extractant with Improved Solubility. // Solvent Extr. Ion Exc. – 2004. – V. 22. - № 4. – P. 611–636.
- 179 Moyer B.A., Bonnesen P.V., Delmau L.H., Sloop F.V., Jr., Williams N.J., Birdwell J.F, Jr., Lee D.L., Leonard R.A., Fink S.D., Peters T.B., Geeting M.W. / WM2011 Conference. Phoenix. AZ. – 2011.
- 180 Gorbunova M.G., Bonnesen P.V., Engle N.L., Bazelaire E., Delmau L.H., Moyer B.A. New amino-funcionalizad 1,3-alternate calix[4]arene bis- and mono-(benzo-crown-6)-ethers for pH-switched cesium nitrate extraction. // Tetrahedron Lett. - 2003. – V. 44. - № 29. – P. 5397-5401.

- 181 Bazelaire E., Gorbunova M.G., Bonnesen P.V., Moyer B.A., L.H. Delmau. pH-switched cesium nitrate extraction *with* calix[4]arene bis- and mono-(benzo-crown-6)-ethers bearing amino functionalities. // Solvent Extr. Ion Exch. – 2004. – V. 22. – P. 637-661.
- 182 Harmon B.W., Ensor D.D., Delmau L.H., Moyer B.A. Extraction of Cesium by a calix[4]arene-crown-6 ether bearing a pendant amine group. // Solvent Extr. Ion Exch. – 2007. – V. 25. - № 3. – P. 373-388.
- 183 Delmau L.H., Haverlock T.J, Bazelaire E., Bonnesen P.V., Ditto M.E., Moyer B.A. Alternatives to Nitric Acid Stripping in the Caustic-Side Solvent Extraction (CSSX) Process for cesium removal from alkaline high-level waste. // Solvent Extr. Ion Exch. – 2009. – V. 27. – P. 172-198.
- 184 Delmau L.H., Birdwell J.F., McFarlane J., Moyer B.A. Robustness of the CSSX Process to feed variation: efficient cesium removal from the high potassium wastes at Hanford. // Solvent Extr. Ion Exch. – 2010. – V. 28. – P. 19-48.
- 185 Law J., Peterman D., Riddle C., Meikrantz D., Todd T. / Icem2007: Proceedings of the 11th International Conference on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management, Pts A and B. - Amer. Soc. Mechanical Engineers. New York. - 2009. - P. 525.
- 186 Логунов М.В., Бугров К.В., Иванов И.Б., Яковлев Н.Г. Разработка и опытно-промышленные испытания комплексной экстракционно-сорбционной технологии фракционирования жидких высокоактивных отходов с получением препарата ^{137}Cs на ФГУП «ПО «Маяк». // Вопросы радиационной безопасности. – 2016. – Т. 82 . - № 2. – С. 115-27.
- 187 Шмидт В.С., Шестериков В.Н. О влиянии нуклеофильности анионов-лигандов на экстракцию солей металлов солями аминов. // Радиохимия. – 1971. – № 6. – С. 815-821.
- 188 Каралова З.К., Мясоедов Б.Ф., Родионова Л.М., Кузнецова В.С. Экстракция трансплутониевых элементов из карбонатных растворов алкилпирокатехином. // Радиохимия. – 1983. – № 2. – С. 187-191.
- 189 Каралова З.К., Букина Т.В., Мясоедов Б.Ф. Экстракция трансплутониевых элементов из карбонатных растворов первичными аминами. // Радиохимия. – 1983. – № 5. – С. 595-598.

- 190 Каралова З.К., Мясоедов Б.Ф., Букина Т.В., Родионова Л.М. Использование дециламина для экстракции актиноидов и лантаноидов из карбонатных растворов. // Радиохимия. – 1985. – № 1. – С. 47-49.
- 191 Каралова З.К., Некрасова В.В., Пыжова З.И., Родионова Л.М., Мясоедов Б.Ф. Экстракционное выделение актиния, америция и европия из щелочных растворов четвертичными аммониевыми основаниями. // Радиохимия. – 1978. – № 6. – С. 845-850.
- 192 Букина Т.В., Каралова З.К., Мясоедов Б.Ф. Экстракционно-хроматографическое поведение $\text{Am}^{(III)}$, $\text{Cm}^{(III)}$ и $\text{Eu}^{(III)}$ в системе аликват-336- NaOH -ЭДТА. // Радиохимия. – 1983. – № 6. – С. 697-700.
- 193 Некрасова В.В., Каралова З.К., Мясоедов Б.Ф. Экстракция макроколичеств европия из щелочных тартратных растворов аликватом-336. // Радиохимия. – 1980. – № 4. – С. 514-516.
- 194 Каралова З.К., Девирц Е.А., Мясоедов Б.Ф. Применение β -дикетонов для выделения и разделения элементов в карбонатных средах. // Радиохимия. – 1987. – № 1. – С. 33-39.
- 195 Букина Т.В., Каралова З.К., Мясоедов Б.Ф. Использование экстрагентов различных классов при выделении и очистке актиноидов в щелочных оксалатных средах. // Радиохимия. – 1992. – № 6. – С. 32-38.
- 196 Каралова З.К., Букина Т.В., Лавринович Е.А., Трофимов Т.И., Куляко Ю.М., Мясоедов Б.Ф. Разделение ТПЭ в щелочных пирофосфатных растворах экстракцией ФМБП. // Радиохимия. – 1988. – № 2. – С. 203-208.
- 197 Мясоедов Б.Ф., Каралова З.К., Кузнецова В.С., Родионова Л.М. Экстракция америция и европия из щелочных растворов алкилпирокатехинами. // Радиохимия. – 1980. – № 3. – С. 347-351.
- 198 Каралова З.К., Родионова Л.М., Мясоедов Б.Ф., Кузнецова В.С. Экстракция америция из щелочных растворов технической смесью моно- и дидецилпирокатехинов. // Радиохимия. – 1984. – № 1. – С. 24-28.
- 199 Каралова З.К., Букина Т.В., Мясоедов Б.Ф. Экстракция ТПЭ из щелочных растворов. // Радиохимия. – 1985. – № 4. – С. 450-455.

- 200 Каралова З.К., Лавринович Е.А., Мясоедов Б.Ф. Экстракция трансплутониевых элементов из карбонатных растворов олигомерами алкилфенола. // Радиохимия. – 1990. – № 2. – С. 16-20.
- 201 Smirnov I.V., Shadrin A.Yu., Babain V.A., Logunov M.V., Chmutova M.K., Kal'tchenko V.I. Calixarene-Containing Extraction Mixture for the Combined Extraction of Cs, Sr, Pu, and Am from Alkaline Radioactive Wastes. // ACS Symp. Ser. – 2000. – V. 757. – Ch. 8. – P. 107-111.
- 202 Kumar A., Sonawane J.V., Rathore N.S. Kapur H.N., Venugopalan A.K., Bajpai D.D. Scaling-up experience of actinides partitioning from intermediate level high salted alkaline waste streams of Purex process using Versatic-10 extractant // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2002. – V. 254. – P. 469-478.
- 203 Chetty K., Sagar V., Swarup R. Liquid-liquid extraction of plutonium and americium by cekanoicacid from alkaline medium. // Radiochim. Acta. – 2001. – V. 89. – P. 91-94.
- 204 Молочникова Н.П., Шкинев В.М., Мясоедов Б.Ф. Двухфазные водные системы на основе водорастворимых полимеров для выделения и разделения актиноидов в различных средах. // Радиохимия. - 1995. - Т.37. - № 5. - С. 385-397.
- 205 Молочникова Н.П., Френкель В.Я., Мясоедов Б.Ф., Шкинев В.М., Спиваков Б.Я., Золотов Ю.А. Экстракция актиноидов в водные растворы полиэтиленгликоля из карбонатных сред в присутствии ализарин-комплексона. // Радиохимия. - 1987. - Т. 29. - № 3. - С. 330-335.
- 206 Saleh M.I., Salhin A., Saad B. Determination of lanthanum in monazite sand after selective solvent extraction separation of the picrate with dibenzo-[24]-crown-8. // Analyst. – 1995. – V. 120. - № 12. – P. 2861-2865.
- 207 Якшин В.В., Каралова З.К. / ред. Б.Ф. Мясоедов, И.К. Швецов // Современные методы разделения и определения радиоактивных элементов. – М.: Наука. - 1989. - С. 312.
- 208 Karavan M. Phosphorylated calixarenes for the recognition of f-elements. – PhD. – Strasbourg, France. – 2009. – 180 P.
- 209 Karavan M., Arnaud-Neu F., Hubscher-Bruder V., Smirnov I., Kalchenko V. Novel phosphorylated calixarenes for the recognition of *f*-elements. // J. Incl. Phenom. Marcocycl. Chem. – 2010. – V. 66. – P. 113-123.

- 210 Lewis F.W., Harwood, L.M., Hudson M.J., Drew M.G.B., Syputa M., Modolo G., et al. Complexation of lanthanides, actinides and transition metal cations with a 6-(1,2,4-triazin-3-yl)-2,2':6',2''-terpyridine ligand: Implications for actinide(III)/lanthanide(III) partitioning // Dalton Transactions. – 2012. – V.41. – P. 9209–9219.
- 211 Atamas L., Klimchuk O., Rudzevich V.L., Kalchenko V., Smirnov I., Babain V., Efremova T., Varnek A., Wipff G., Arnaud-Neu F., Roch M., Saadioui M., Böhmer V. New Organophosphorus Calix[4]arene Ionophores for Trivalent Lanthanide and Actinide Cations. // J. Supramol. Chem. – 2002. – №. 2. – P. 421–427; Klimchuk O., Atamas L., Miroshnichenko S., Kalchenko V., Smirnov I., Varnek A., Wipff G. New Wide Rim Phosphomethylated Calix[4]arenes in Extraction of Americium and Europium. // J. Incl. Phenom. Macrocyclic Chem. – 2004. – V. 49. – P. 47-56.
- 212 Vovk A., Kalchenko V., Cherenok S.A., Kukhar V.P., Muzychka O.V., Lozynsky M.O. Calix[4]arene methylenebisphosphonic acids as calf intestine alkaline phosphatase inhibitors. // Org. Biomol. Chem. – 2004. - № 2. – P. 3162-3166.
- 213 Kostin G.A., Borodin A.O., Torgov V.G., Kurat'yeva N.V., Naumov D.Yu., Miroshnichenko S.I., Kalchenko V.I. Monomeric and polymeric dinuclear complexes of Co(II) or Ni(II) with calix[4]arenes tetraphosphine oxide. // J. Incl. Phenom. Macrocyclic. Chem. – 2007. – V. 59. – P. 45-52.
- 214 Torgov V.G, Us T.V, Korda T.M., Kostin G.A., Miroshnichenko S.I., Klimchuk O.V., Kalchenko V.I. A Ru/Zn Synergism in Extraction of Ruthenium by Calixarene Phosphine Oxides. // J. Incl. Phenom. Macrocyclic. Chem. – 2008. – V. 62. – P. 51-58.
- 215 Merck E. Méthodes d'analyses complexométriques par les Titriplex", 3^{ème} ed., Darmstadt, Germany. – 1979.
- 216 Gampp H., Maeder M., Meyer C.J., Zuberbühler A.D. Calculation of equilibrium constants from multiwavelength spectroscopic data IV: model-free least-squares refinements by use of evolving factor analysis // Talanta. – 1986. – V. 33. - № 12. – P. 943–951.
- 217 Hallén D. Data treatment: considerations when applying binding reactions data to a model. // Pure & Appl. Chem. – 1993. – V. 65. - № 7. – P. 1527-1532.
- 218 Karlsson R., Kullberg L. A computer method for simultaneous calculations of equilibrium constants and enthalpy changes from calorimetric data. // Chem. Scr. – 1976. – V. 9. – P. 54–57.

- 219 Arnaud-Neu F., Delgado R., Chaves S. Critical evaluation of stability constants and thermodynamic functions of metal complexes of crown ethers. // *Pure & Appl. Chem.* – 2003. – V. 75. – P. 71–102.
- 220 Schmidt C., Saadioui M., Böhmer V., Host V., Spirlet M.R., Desreux J.-F., Brisach F., Arnaud-Neu F., Dozol J.-F. Modification of calix[4]arenes with CMPO functions at the wide rim. Synthesis, solution behaviour, and separation of actinides from lanthanides. // *Org. Biomol. Chem.* – 2003. - № 1. - P 4089-4096.
- 221 Herschbach H., Brisach F., Haddaoui J., Saadioui M., Leize E., Van Dorselaer A., Arnaud-Neu F., Böhmer V. Lanthanide complexation with CMPO and CMPO calix[4]arene in solution: spectrophotometric and electro-spray mass spectrometric approaches. // *Talanta.* – 2007. – V. 74. – P. 39-46.
- 222 Cherfa S. Etude structural de la complexation de l'uranyle et des ions lanthanides par des calixarenes fonctionnalisés par le CMPO. // *Thèse de Doctorat.* - Paris XI, Orsay. – 1998.
- 223 Smirnov I., Karavan M., Babain V., Kvasnitskiy I., Stoyanov E., Miroshnichenko S. Effect of Alkyl Substituents on Extraction Properties and Solubility of Calix[4]arene Dialkylphosphine Oxides. // *Radiochimica Acta.* - 2007. - V. 95. - P. 97–102.
- 224 Смирнов И.В., Караван М.Д., Ефремова Т.И., Бабаин В.А., Мирошниченко С.И., Черенок С.А., Кальченко В.И. Экстракция америция, европия, технеция и палладия из азотнокислых сред. // *Радиохимия.* - 2007. - Т. 49. - № 5. - С. 423-431.
- 225 Kharchenko S., Drapailo A., Shishkina S., Shishkin O., Karavan M., Smirnov I., Ryabitskii A., Kalchenko V. Dibutylphosphinoylmethyloxythiacalix[4]arenes. Synthesis, structure, americium, europium and technetium extraction. // *Supramolecular Chemistry.* – 2014. – V. 36. – P. 864-872.
- 226 Karavan M.D., Smirnov I.V., Kleshnina S.R., Solovieva S.E., Kadirov M.K., Antipin I.S., Safiullin R.A., Gorbacheva S.Yu., Novikov A.P. Micelle mediated extraction of americium and europium by calix[4]arene phosphine oxides from nitric acid media. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2017. – V. 311. – P. 599–609.
- 227 Motornaya A.E., Vatsouro I.M., Shokova E.A., Hubscher-Bruder V., Alyapyshev M.Yu., Babain V.A., Karavan M.D., Arnaud-Neu F., Böhmer V., Kovalev V.V. Adamantylcalixarenes with CMPO groups at the wide rim: synthesis and extraction of lanthanides and actinides. // *Tetrahedron.* – 2007. – V. 63. – P. 4728-4755.

- 228 Matthews S.E., Saadioui M., Böhmer V., Barbosa S., Arnaud-Neu F., Schwing-Weill M.J., Garcia Carrera A., Dozol J.-F. Conformationally mobile wide rim carbamoylmethylphosphine oxide (CMPO)-calixarenes. // J. Prakt. Chem. – 1999. – V. 341. – P. 264-273.
- 229 Schmidt C., Saadioui M., Böhmer V., Host V., Spirlet M.R., Desreux J.-F., Brisach F., Arnaud-Neu F., Dozol J.-F. Modification of calix[4]arenes with CMPO functions at the wide rim. Synthesis, solution behaviour, and separation of actinides from lanthanides. // Org. Biomol. Chem. – 2003. № 1. – P. 4089-4096.
- 230 Arnaud-Neu F., Barbosa S., Böhmer V., Brisach F., Delmeau L., Dozol J.-F., Mogck O., Paulus E.F., Saadioui M. Calix[4]arenes, partially substituted at the wide rim by CMPO-functions: Synthesis and extraction behaviour. // Aust. J. Chem. – 2003. – V. 56. – P. 1113-1119.
- 231 Thuery P., Nierlich M., Harrowfield J., Ogden M. Phenoxide complexes of *f*-elements. // Eds. Z. Asfari, V. Böhmer, J. Harrowfield, J. Vicens. - Calix 2001. - Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. – 2001. - P 561-582.
- 232 Guilbaud P., Wipff G. Force field representation of the UO_2^{2+} cation from free energy MD simulations in water. Tests on its 18-crown-6 and NO_3^- adducts, and on its calix[6]arene⁶⁻ and CMPO complexes. // J. Incl. Phenom. Mol. Recogn. Chem. – 1993. – V. 16. – P. 169-188.
- 233 Novikov A., Ryleeva V., Abramova A., Pribylova G., Smirnov I. Electrodeposition of americium on the stainless steel support for the purpose of radiochemical assay. // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2014. – V. 302. – P. 543–544.
- 234 Karavan M. Phosphorylated calix[n]arenes as perspective extractants for actinides and some fission products from nitric acid medium. // Abstract of PhD Thesis, Saint-Petersburg. – 2009.
- 235 Смирнов И.В., Караван М.Д., Степанова Е.С., Кальченко В.И. Экстракция америция и европия функционализированными тиакаликс[4]аренами из щелочных сред // Радиохимия. 2016. Т. 58 (6). С. 528-534.
- 236 Kuzovkina E.V., Lavrinovich E.A., Novikov A.P., Stepanova E.S., Karavan M.D., Smirnov I.V. Kinetics of americium and europium extraction by tert-butylthiacalix[4]arene from alkaline media. // J. Radioanal. Nucl. Chem., - 2017. – V. 311. – P. 1983-1989.

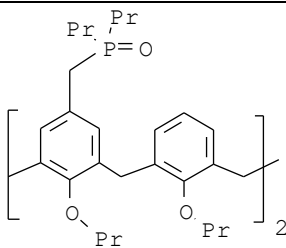
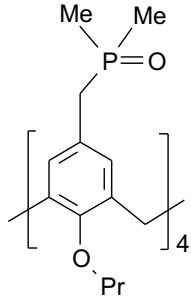
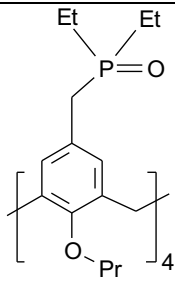
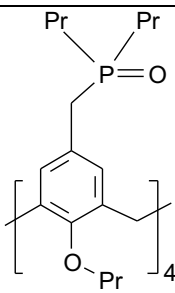
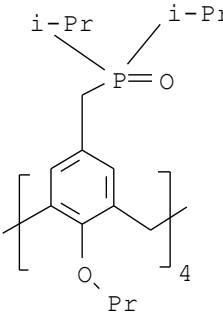
- 237 Smirnov I.V., Stepanova E.S., Ivenskaya N.M., Karavan M.D., Zaripov S.R., Kleshnina S.R., Solovieva S.E., Antipin I.S. Cesium and americium extraction from carbonate-alkaline media with O-substituted p-alkylcalix[8]arenes. // J. Radioanal. Nucl. Chem., - 2017. – V. 314. - № 2. - P. 1257–1265.
- 238 Smirnov I.V., Ivenskaya N.M., Karavan M.D., Zaripov S.R., Solovieva S.E., Antipin I.S. Extraction of Cesium-137 and Americium-241 by Calix[n]arenes from Carbonate-Alkaline Media. // Doklady Chemistry. – 2018. - V. 479. - № 1. - P. 36–40.
- 239 Kuzovkina E.V., Lavrinovich E.A., Novikov A.P., Stepanova E.S., Karavan M.D., Smirnov I.V. Extraction of uranium and transuranium elements with tert-butylthiacalix[4]arene from carbonate-alkaline solutions. // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2018. - V. 315. - № 3. – P. 639-642.
- 240 Смирнов И.В., Караван М.Д., Логунов М.В., Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф. Экстракция радионуклидов из щелочно-карбонатных сред. // Радиохимия. – 2018. – Т. 60. - № 5 – С. 404-419.
- 241 Караван М.Д. Экстракционное выделение трансплутониевых, редкоземельных и некоторых осколочных элементов из карбонатно-щелочных растворов с помощью полифенольных макроциклических лигандов. // Вопросы радиационной безопасности. – 2020. – Т. 100. - № 4. – С. 23-34.
- 242 Smirnov I., Babain V., Efremova T., Kalchenko V. Extraction of Americium and Europium by Phosphorylated Calix-arenes // J. Nucl. Sci. Technol. - 2002. - V. 3. - P. 321–324.
- 243 Kumagai H., Hasegawa M., Miyanari S., Sugawa Y., Sato Y., Hori T., Ueda S., Kamiyama H., Miyano S. Facile synthesis of *p*-tert-butylthiacalix[4]arene by the reaction of *p*-tert-butylphenol with elemental sulfur in the presence of a base. // Tetrahedron Lett. – 1997. – V. 38. – P. 3971–3972.
- 244 Kasyan O., Swierczynski D., Drapailo A., Suwinska K., Lipowski J., Kalchenko V. Upper rim substituted thiacalix[4]arenes. // Tetrahedron Lett. – 2003. – V. 44. – P. 7167-7170.
- 245 Касьян О. В. Функциональные производные тиакаликс[4]-арена / Дис. ... к.х.н. – Киев. - 2007. - 174 с.
- 246 Kasyan O., Healey E. R., Drapailo A., Zaworotko M., Cecillon S., Coleman A.W., Kalchenko V. Synthesis, Structure and Selective Upper Rim Functionalization of Long

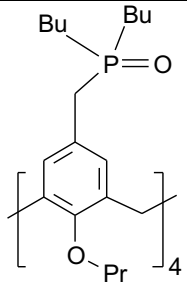
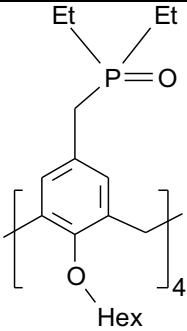
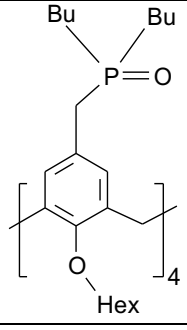
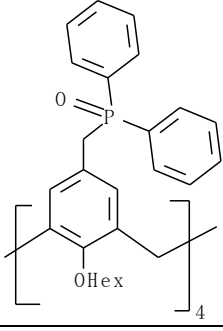
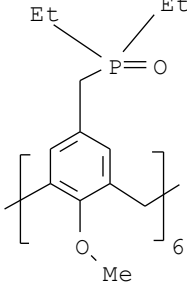
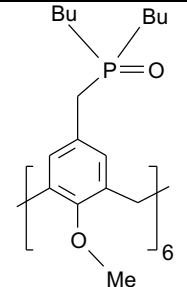
- Chained Alkoxythiacalix[4]arenes. // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. - 2007. - V. 58. - P. 127–132.
- 247 Smirnov I., Stepanova E., Tyupina M., Ivenskaya N., Zaripov S., Kleshnina S., Solov'eva S., Antipin I. Extraction of cesium and americium with p-alkylcalix[8]arenes from alkaline solutions. // Radiochemistry. – 2016. – V. 58. - № 4. – P. 381–388.
- 248 Smirnov I., Stepanova E., Tyupina M., Ivenskaya N., Zaripov S., Kleshnina S., Solov'eva S., Antipin I. Americium and cesium extraction from alkaline media by calix[8]arenes with p-tert-butyl and isononyl substituents on the upper rim: aggregation effect. // Macroheterocycles. – 2017. – V. 10. - № 2. – P. 196–202.
- 249 Gutsche D., Dhawan B., No K., Muthukrishnan R. Calixarenes. 4. The synthesis, characterization, and properties of the calixarenes from p-tert-butylphenol. // J. Am. Chem. Soc. – 1981. – V. 103. - № 13. – P. 3782–3792.
- 250 Matvieiev Y.I., Boyko V.I., Podoprigrorina A.A., Kalchenko V.I. Preparative synthesis of *para*-tert-butylcalix[4]arene monoalkyl ethers. // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. - 2008. - V. 61. - P. 89–92.
- 251 Magrans J.O., Rincon A.M., Cuevas F., Lopez-Prados J., Nieto P.M., Pons M., Prados P., de Mendoza J. Interplay of Steric Hindrance and Hydrogen Bonding To Restrict Mono-*O*-substituted *p*-tert-Butylcalix[6]arenes in Cone Conformation. // J. Org. Chem. - 1998. – V. 63. - P. 1079-1085.
- 252 Cunsolo F., Consoli G.M.L., Piattelli M., Neri P. Methylation of *p*-tert-Butylcalix[8]arene. Products Obtained in the Presence of Strong Bases. // J. Org. Chem. - 1998.- V. 63. - P. 6852-6858.
- 253 Смирнов И.В., Степанова Е.С., Драпайло А.Б., Кальченко В.И. Экстракция америция и европия функционализированными каликсаренами из щелочных сред // Радиохимия. – 2016. - Т. 58. - № 1. – С. 40–48.
- 254 Smirnov I., Stepanova E., Tyupina M., Ivenskaya N., Tananaev I., Zaripov S., Kleshnina S., Solov'eva S., Antipin I. Effect of ionizing radiation on the extraction of Am(III) with p-tert-butylthiacalix[4]arene from alkaline carbonate solutions. // Radiochemistry. – 2017. – V. 59. - № 4. – P. 365-371.
- 255 Smirnov I.V., Stepanova E.S., Karavan M.D., Istomina N.M., Misharev A.D., Zaripov S.R., Solovieva S.E., Antipin I.S. γ -Radiolysis of functionalized calixarenes and its effect

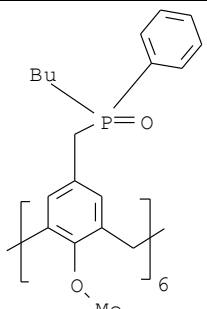
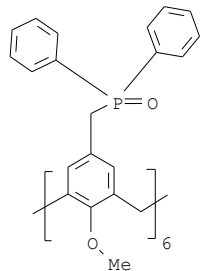
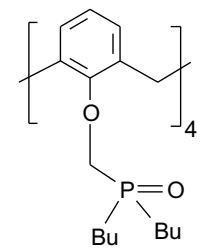
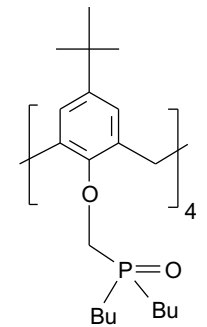
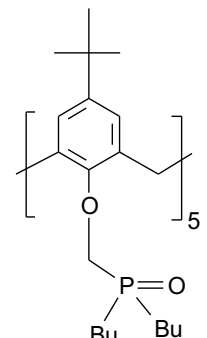
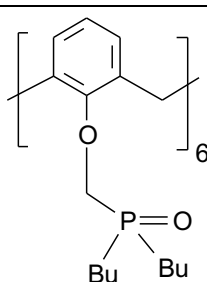
- on cesium and americium extraction. // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2019. - V. 322. - № 3. - P. 1931-1939.
- 256 Каралова З.К., Букина Т.И., Девирц Е.А., Агаев З.З. Мясоедов Б.Ф. Экстракция америция и европия из щелочных и карбонатных растворов 2-окси-5-алкилбензилдиэтаноломином. // Радиохимия. – 1987. – Т. 29. - № 6. – С. 767-772.
- 257 Danesi P., Chiarizia R. The kinetics of metal solvent extraction. // Crit. Rev. Anal. Chem. – 1980. – V. 10. - № 1. – P. 1–125.
- 258 Novikov A., Fabelinskii Yu., Lavrinovich E., Goryachenkova T.A., Grechnikov A.A. Membrane luminescence determination of technogenic actinides and their speciation in environmental objects. // Geochem. Int. – 2016. – V. 54. - № 13. – P. 1196–1209.
- 259 Милюкова М.С. Аналитическая химия плутония. / Милюкова М.С., Гусев Н.И., Сентюрин И.Г., Скляренко И.С. - М.: Наука. - 1965. - 458 с.
- 260 Puigdomenech I. INPUT, SED, and PREDOM: computer programs drawing equilibrium diagrams, TRITA-OKK-3010. / Royal Institute of Technology, Department Inorganic Chemistry, Stockholm. – 1983.
- 261 Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. // Acta Crystallographica. - 1976. - A32. - P. 751-767.
- 262 Roach B.D., Neil W.J., Duncan, N.C., Laetitia H. Radiolytic Treatment of the Next-Generation Caustic-Side Solvent Extraction (NGS) Solvent and its Effect on the NGS Process. // Solv. Extr. & Ion Exch. - 2015. - V. 33. - P. 134-151.
- 263 Kikuchi T., Goto T., Suzuki K. Separation of actinoids from HLW by thiacalix[4]arene compound impregnated silica ion-exchanger. // Prog Nucl Energy. – 2005. – V. 47. - № 1-4. – P. 397-405.
- 264 Splendikova A., John J., Cuba V., Jirásek J., Lhoták P. Thiacalixarenes: radiation stability and Eu/Am extraction in synergistic systems with COSANs. // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2015. – V. 304. - № 1. – P. 257-262.
- 265 Smirnov I.V., Karavan M.D., Istomina N.M., Kozlov P.V., Voroshilov Y.A. Hydroxycalix[6]arenes with p-isononyl substituents for alkaline HLW processing. // Radioanal. Nucl. Chem. – 2020. – V. 326. - № 1. – P. 675-681.

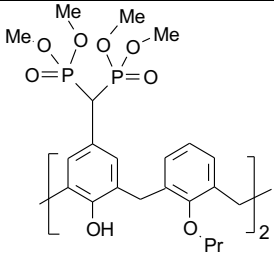
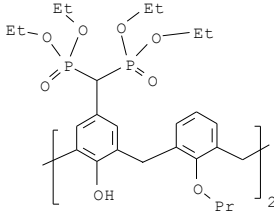
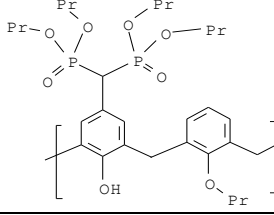
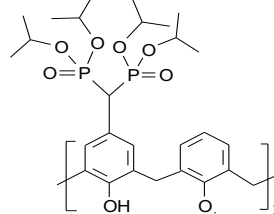
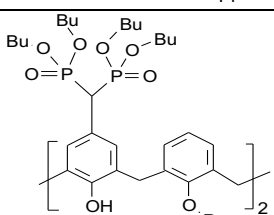
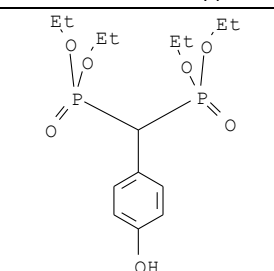
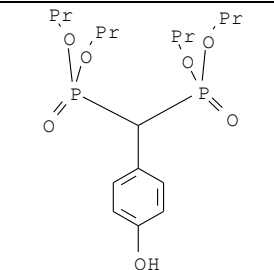
ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1 - Зависимость коэффициентов распределения D ^{152}Eu (10^{-5} моль/л) и ^{241}Am (след. кол-ва в присутствии стаб. Eu) от концентрации HNO_3 в водной фазе при экстракции растворами каликсаренов в m -НБТФ. $C_L = 0,01$ моль/л, если не указано иное.

Лиганд	Структурная формула	Радио-нуклид	C (HNO_3), моль/л				
			0,1	0,3	1,0	3,0	6,0
C131		^{152}Eu	0,019	0,035	0,009	0,002	<0,001
		^{241}Am	0,013	0,029	0,007	0,001	<0,001
C57		^{152}Eu	<0,01	0,01	0,02	0,10	0,01
		^{241}Am	<0,01	0,01	0,01	0,04	0,01
C45		^{152}Eu	0,2	1,3	2,4	0,06	0,01
		^{241}Am	0,1	0,42	1,1	0,03	<0,01
C67		^{152}Eu	6,5	6,23	1,27	0,05	<0,01
		^{241}Am	1,9	2,15	0,49	0,02	<0,01
C75		^{152}Eu	0,03	0,03	0,01	<0,01	<0,01
		^{241}Am	0,04	0,05	0,03	<0,01	<0,01

C2		^{152}Eu	4,0	3,5	0,68	0,03	<0,01
		^{241}Am	1,5	1,3	0,27	0,01	<0,01
C58		^{152}Eu	0,37	1,54	2,71	0,11	<0,01
		^{241}Am	0,11	0,49	1,06	0,04	<0,01
C59		^{152}Eu	2,68	3,44	0,70	0,02	<0,01
		^{241}Am	0,98	1,2	0,26	0,01	<0,01
C60		^{152}Eu	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
		^{241}Am	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
C68		^{152}Eu	0,01	0,03	0,05	0,01	<0,01
		^{241}Am	<0,01	0,02	0,03	0,01	<0,01
C35		^{152}Eu	0,6	0,4	0,15	0,01	<0,01
		^{241}Am	0,2	0,23	0,1	0,01	<0,01

C15		^{152}Eu	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
		^{241}Am	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
C14		^{152}Eu	<0,01	<0,01	0,07	0,09	0,04
		^{241}Am	<0,01	<0,01	0,02	0,01	<0,01
C55		^{152}Eu	0,02	0,03	0,02	<0,01	<0,01
		^{241}Am	0,01	0,03	0,01	<0,01	<0,01
C48		^{152}Eu	0,13	0,05	0,03	<0,01	<0,01
		^{241}Am	0,04	0,05	0,03	<0,01	<0,01
C114		^{152}Eu	4,3	5,6	2,6	0,32	0,03
		^{241}Am	7,5	7,7	3,6	0,38	0,03
C50		^{152}Eu	0,02	0,04	0,02	<0,01	<0,01
		^{241}Am	0,01	0,02	0,01	<0,01	<0,01

C83		^{152}Eu	0,86	0,50	0,20	0,08	0,01
		^{241}Am	1,02	0,55	0,22	0,07	0,01
C82		^{152}Eu	0,23	0,17	0,14	0,17	0,06
		^{241}Am	0,3	0,24	0,24	0,27	0,06
C84		^{152}Eu	>1000	350	25	4,7	0,61
		^{241}Am	>500	300	30	4,6	0,47
C85		^{152}Eu	0,78	0,54	0,42	0,27	0,02
		^{241}Am	1,05	0,77	0,56	0,33	0,02
C86		^{152}Eu	0,01	0,01	0,06	0,18	0,06
		^{241}Am	0,01	0,02	0,11	0,27	0,05
C87 0,02 моль/л		^{152}Eu	0,02	<0,01	0,01	0,01	0,01
		^{241}Am	0,02	<0,01	<0,01	0,03	0,01
C88 0,02 моль/л		^{152}Eu	<0,01	0,002	0,007	0,014	0,015
		^{241}Am	<0,01	0,004	0,007	0,019	0,017

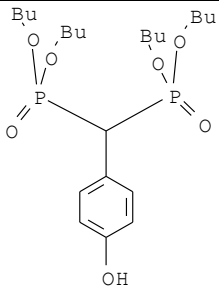
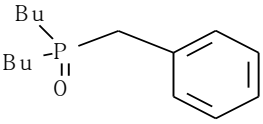
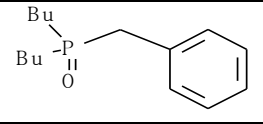
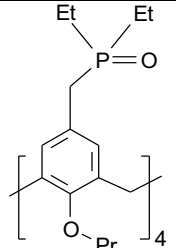
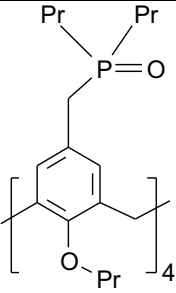
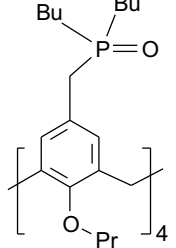
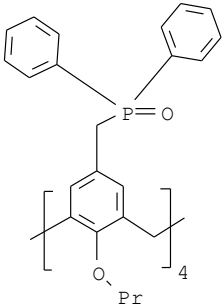
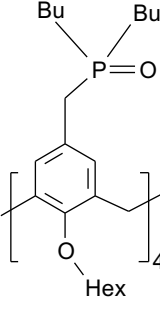
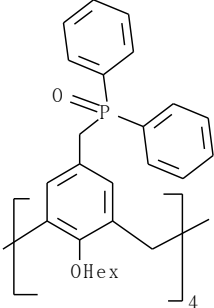
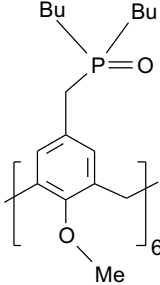
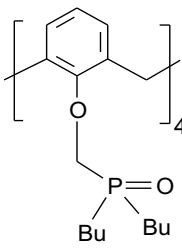
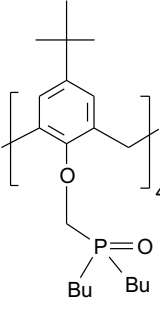
C107 0,02 моль/л		^{152}Eu	<0,01	<0,01	0,005	0,013	0,019
		^{241}Am	<0,01	0,01	0,01	0,02	0,018
C36 0,04 моль/л		^{152}Eu	0,01	0,023	0,01	<0,01	<0,01
		^{241}Am	0,004	0,008	<0,01	<0,01	<0,01
C36 0,06 моль/л		^{152}Eu	0,01	0,025	0,016	0,015	<0,01
		^{241}Am	0,007	0,026	0,008	<0,01	<0,01
ТОРО 0,04 моль/л	$(\text{Oct})_3\text{P}=\text{O}$	^{152}Eu	0,04	0,05	0,006	<0,01	<0,01
		^{241}Am	0,04	0,04	0,01	<0,01	<0,01

Таблица 2 - Зависимость коэффициентов распределения $D^{233}\text{U}$ (10^{-5} моль/л) от концентрации HNO_3 в водной фазе при экстракции растворами каликсаренов в *m*-НБТФ.

$C_L = 0,001$ моль/л, если не указано иное.

Лиганд	Структурная формула	C (HNO_3), моль/л				
		0,1	0,3	1,0	3,0	6,0
C45		14,6	31,1	20,9	6,8	2,1
C67		23,6	17,8	12,7	4,8	1,3
C2		39	21	16,5	4,6	1,5

C69		0,68	1,2	2,4	4,9	4,6
C59		36,7	21,8	14,8	3,07	1,69
C60		1,9	1,4	1,4	1,7	1,4
C35		21	16,8	12,1	8,6	4,0
C55		0,85	0,39	0,27	0,14	0,08
C48		0,63	0,54	0,2	0,2	0,18

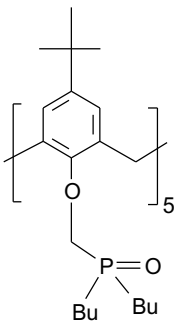
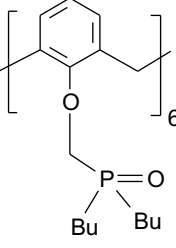
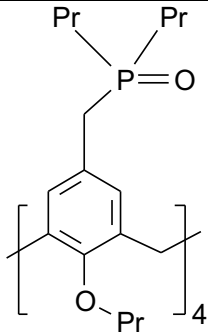
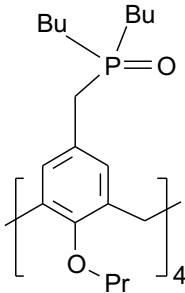
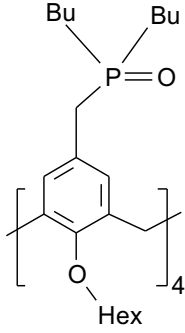
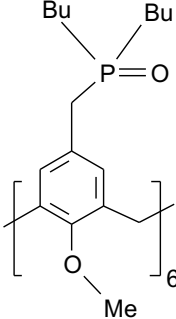
C114		0,24	0,32	0,49	0,23	0,15
C50		7,5	3,1	1,69	1,22	0,84
ТОРО 0,004 моль/л	(Oct) ₃ P=O	8,3	5,9	1,23	0,19	0,09

Таблица 3 - Зависимость коэффициентов распределения $D^{239}\text{Pu}$ (след. кол-ва) от концентрации HNO_3 в водной фазе при экстракции растворами каликсаренов в *m*-НБТФ.

$C_L = 0,001$ моль/л, если не указано иное.

Лиганд	Структурная формула	C (HNO_3), моль/л				
		0,1	0,3	1,0	3,0	6,0
C67		1,73	2,66	3,18	5,37	6,4
C2		2,86	3,29	4,34	7,3	7,4
C59		4,9	6,5	7	5,7	5,2
C35		6,5	6,7	7,2	7,8	7,3

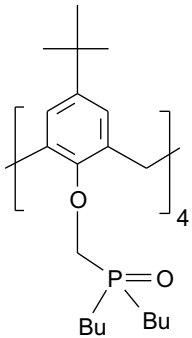
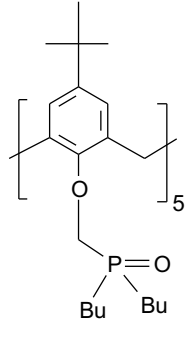
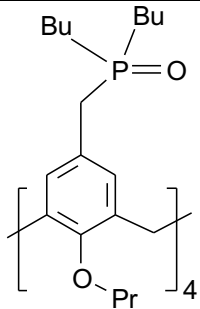
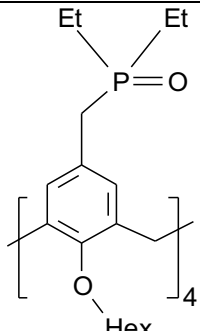
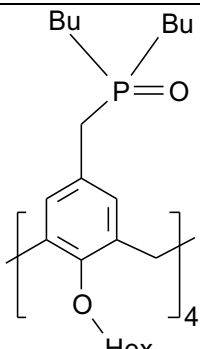
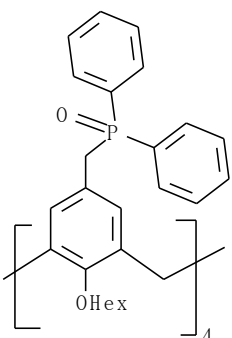
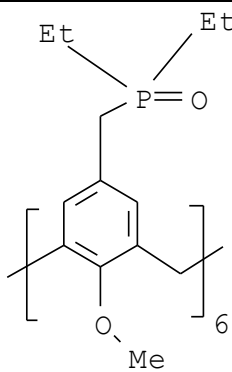
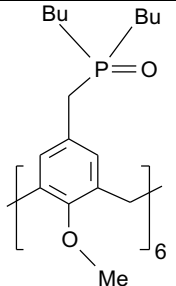
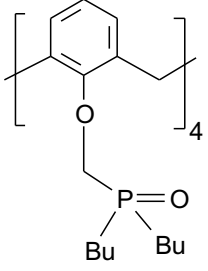
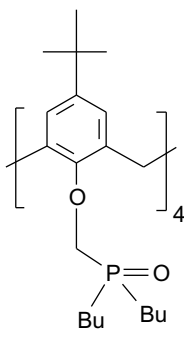
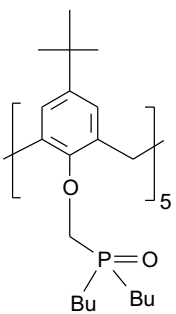
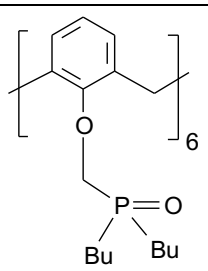
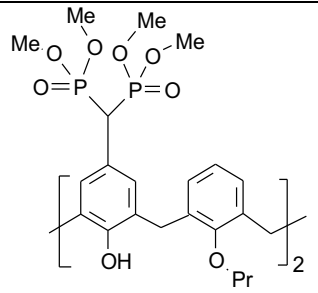
C48		3,59	2,7	2,45	1,5	1,26
C114		7,4	10,3	7	5	6,5
ТОРО 0,004 моль/л	(Oct) ₃ P=O	0,24	0,93	1,03	0,49	0,4

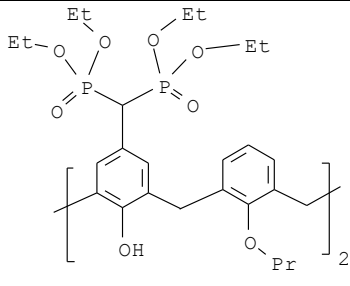
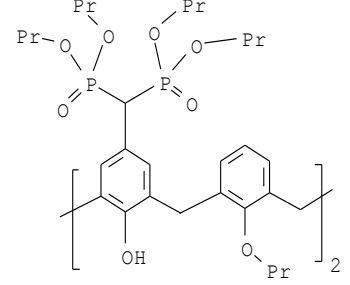
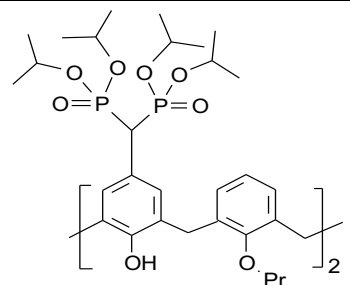
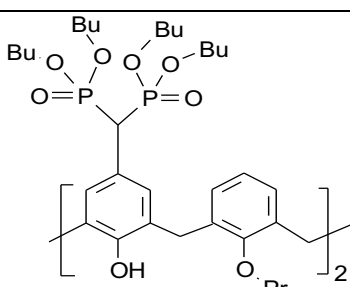
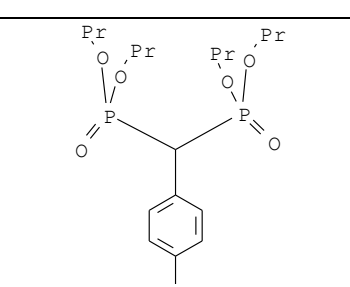
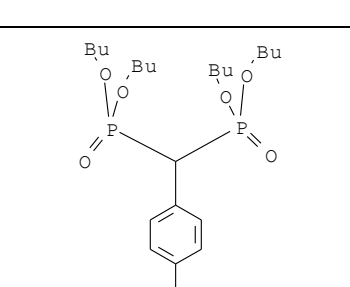
Таблица 4 - Зависимость коэффициентов распределения $D^{99\text{mTc}}$ (след. кол-ва) от концентрации HNO_3 в водной фазе при экстракции растворами каликсаренов в *m*-НБТФ.

$C_L = 0,01$ моль/л, если не указано иное.

Лиганд	Структурная формула	C (HNO_3), моль/л				
		0,1	0,3	1,0	3,0	6,0
C131		45	23	3,7	0,12	0,02
C57		0,75	0,63	0,43	0,35	0,04
C45		3,1	4,0	6,5	0,41	0,05
C67		90,0	35,4	4,4	0,24	0,03
C75		101,0	34,3	5,4	0,39	0,03

C2		74,1	31,5	4,4	0,27	0,037
C58		3,9	8,63	5,75	0,26	0,04
C59		107	24,3	3,52	0,16	0,02
C60		25,4	14	3,23	0,16	0,02
C68		13,1	10,7	6,0	0,53	0,06

C35		41,8	23,4	3,6	0,19	0,03
C55		140	7,5	6,7	0,34	0,05
C48		230	88,4	10,0	0,4	0,05
C114		> 100	80	12,8	-	-
C50		126	18,4	11,1	0,47	0,06
C83		0,59	0,24	0,03	<0,01	<0,01

C82		0,46	0,4	0,21	0,03	<0,01
C84		0,94	0,62	0,13	0,01	<0,01
C85		1,6	0,94	0,4	0,01	<0,01
C86		0,78	0,41	0,2	0,03	<0,01
C88 0,02 моль/л		0,23	0,2	0,13	0,01	<0,01
C107 0,02 моль/л		0,24	0,26	0,15	0,02	<0,01

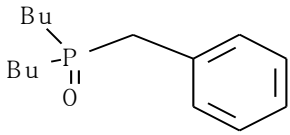
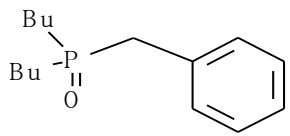
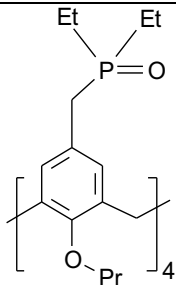
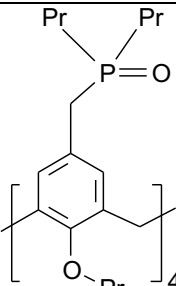
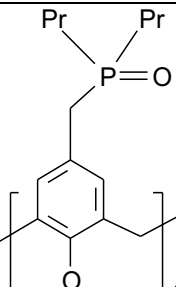
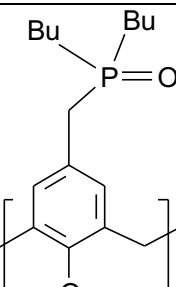
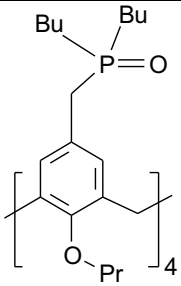
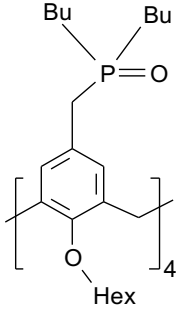
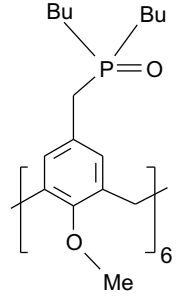
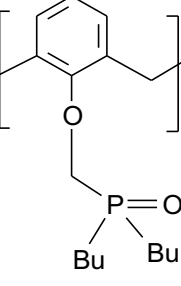
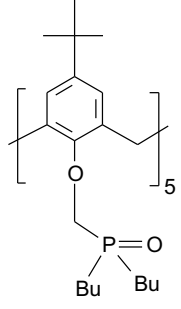
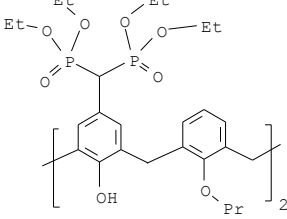
С36 0,04 моль/л		26,4	14,4	2,1	0,11	0,02
С36 0,06 моль/л		39	24,1	3,5	0,19	0,03
ТОРО 0,04 моль/л	(Oct) ₃ P=O	45	41	3,05	0,14	0,03

Таблица 5 - Экстракция ^{152}Eu (10^{-5} моль/л) и ^{241}Am ($+10^{-5}$ моль/л в прис. стаб. Eu) из азотнокислых растворов в *м*-НБТФ (если не указан иной разбавитель). $C(\text{HNO}_3) = 0,3$ моль/л (если не указано иное)

Лиганд	Структ. формула	^{241}Am		^{152}Eu	
		$\lg D = f(\lg C_L)$	Model	$\lg D = f(\lg C_L)$	Сольват
C45 $C(\text{HNO}_3)$ $=1,0$ моль/л		$y = 1,7x + 3,5$ $R^2 = 0,99$ (в ДХЭ)	M : 2L	$y = 1,7x + 3,8$ $R^2 = 0,99$ (в ДХЭ)	M : 2L
C67 $C(\text{HNO}_3)$ $=1,0$ моль/л		$y = 1,8x + 3,4$ $R^2 = 0,99$	M : 2L	$y = 1,7x + 3,7$ $R^2 = 0,99$	M : 2L
C67		$y = 1,7x + 1,6$ $R^2 = 0,98$ (в хлористом метиле)	M : 2L	$y = 2,1x + 2,5$ $R^2 = 0,97$ (в хлористом метиле)	M : 2L
C2		$y = 1,8x + 3,9$ $R^2 = 0,99$	M : 2L	$y = 1,7x + 4,2$ $R^2 = 0,99$	M : 2L

C2		$y = 1,7 + 2,5$ $R^2 = 0,99$ (в ДХЭ)	M : 2L	$y = 1,8 + 3,1$ $R^2 = 0,99$ (в ДХЭ)	M : 2L
C59		$y = 0,9x + 1,6$ $R^2 = 0,99$	M : L	$y = 1,0x + 2,2$ $R^2 = 0,99$	M : L
C35		$y = 1,8x + 3,1$ $R^2 = 0,99$	M : 2L	$y = 1,5x + 2,7$ $R^2 = 0,98$	M : L M : 2L
C55		$y = 1,5 + 1,7$ $R^2 = 0,98$	M : L M : 2L	$y = 1,4x + 1,6$ $R^2 = 0,97$	M : L M : 2L
C114		$y = 1,1x + 3,1$ $R^2 = 0,99$	M : L	$y = 1,1x + 3,1$ $R^2 = 0,98$	M : L
C82		$y = 1,7x + 4,1$ $R^2 = 0,99$	M:2L	$y = 1,6x + 3,7$ $R^2 = 0,98$	M : 2L

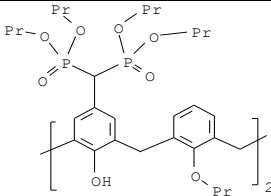
C84		$y = 2,6x + 9,9$ $R^2 = 0,99$	M : 2L	$y = 1,3x + 3,7$ R2 = 0,98	M : L
------------	---	----------------------------------	--------	-------------------------------	-------

Таблица 6 - Экстракция ^{233}U (10^{-5} моль/л) из азотнокислых растворов в *m*-НБТФC (HNO_3) = 0,3 моль/л (если не указано иное)

Лиганд	Структ. формула	$\lg D = f(\lg C_L)$	Сольват
C45 C(HNO_3) = 1,0 моль/л		$y = 1,5x + 5,6$ $R^2 = 0,99$	M : L M : 2L
C67 C(HNO_3) = 1,0 моль/л		$y = 1,0x + 4,4$ $R^2 = 0,99$	M : L
C2		$y = 1,3x + 5,1$ $R^2 = 0,99$	M : L
C58		$y = 1,4x + 4,7$ $R^2 = 0,98$	M : L M : 2L
C59		$y = 1,2x + 4,7$ $R^2 = 0,99$	M : L

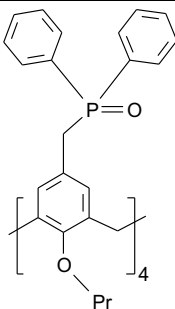
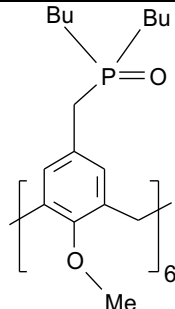
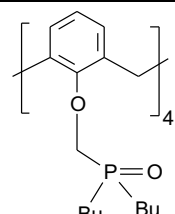
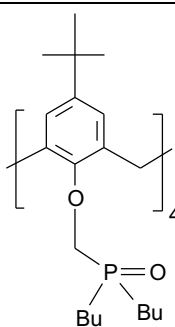
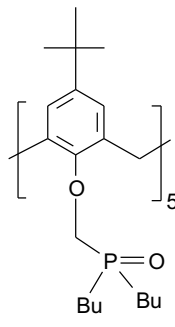
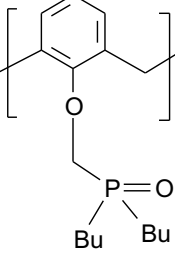
C69		$y = 1,2x + 3,5$ $R^2 = 0,99$	M : L
C35		$y = 0,9x + 3,6$ $R^2 = 0,99$	M : L
C55		$y = 1,7x + 4,6$ $R^2 = 0,99$	M : 2L
C48		$y = 1,1x + 3,7$ $R^2 = 0,99$	M : L
C114		$y = 1,3x + 3,5$ $R^2 = 0,98$	M : L
C50		$y = 1,4x + 4,5$ $R^2 = 0,99$	M : L M : 2L

Таблица 7 – Экстракция ^{239}Pu (след. кол-ва) из азотнокислых растворов в *m*-НБТФ. $C(\text{HNO}_3) = 0,3$ моль/л

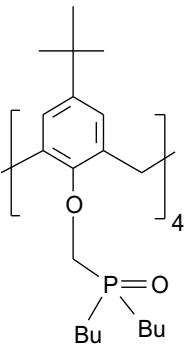
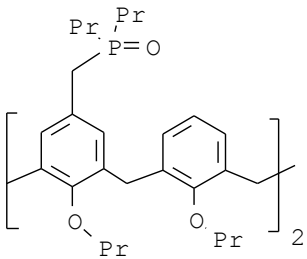
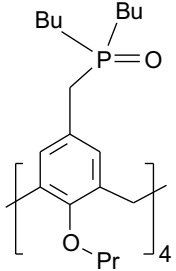
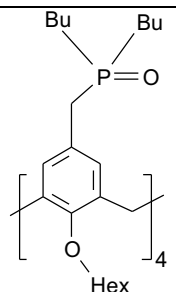
Лиганд	Структ. формула	$\lg D = f(\lg C_L)$	Сольват
C48		$y = 0,8x + 2,7$ $R^2 = 0,98$	M : L

Таблица 8 – Экстракция ^{99m}Tc (след. кол-ва) из азотнокислых растворов в *m*-НБТФ. $C(\text{HNO}_3) = 0,3$ моль/л

Лиганд	Структ. формула	$\lg D = f(\lg C_L)$	Сольват
C131		$y = 1,1x + 3,3$ $R^2 = 0,99$	M : L
C2		$y = 0,5x + 2,5$ $R^2 = 0,98$	2M : L
C59		$y = 0,5x + 2,4$ $R^2 = 0,97$	2M : L

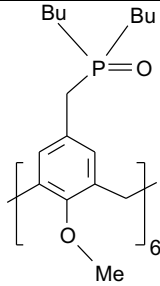
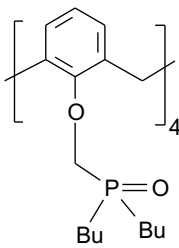
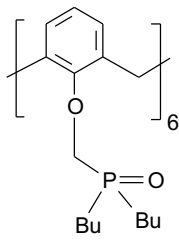
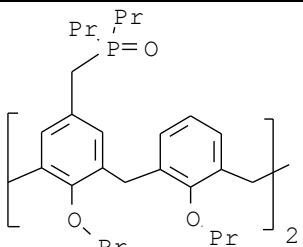
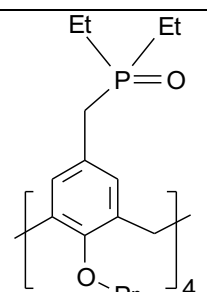
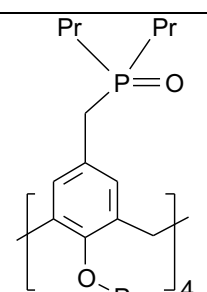
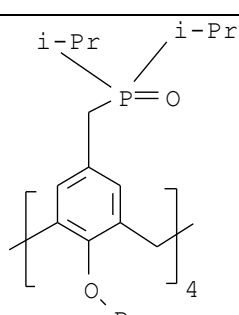
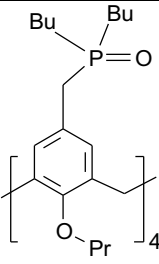
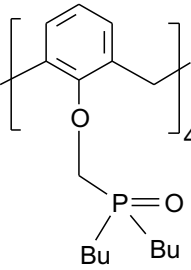
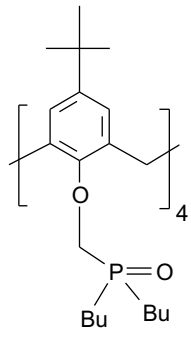
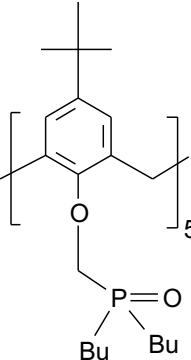
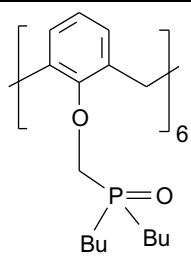
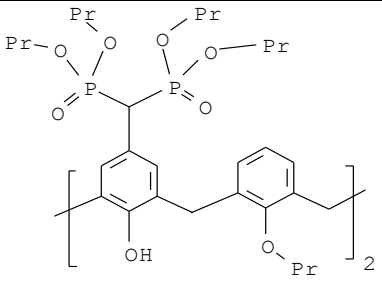
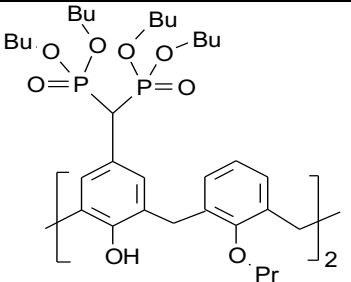
C35		$y = 0,6x + 3,2$ $R^2 = 0,96$	2M : L
C55		$y = 0,6x + 3,1$ $R^2 = 0,98$	2M : L
C50		$y = 0,6x + 2,9$ $R^2 = 0,96$	2M : L

Таблица 9 – Процент экстракции (%E) нитратов Eu и Th из 1,0 моль/л HNO₃ в дихлорметан (данные спектрофотометрии, если не указано иное).

C (Eu³⁺) = 10⁻⁴ моль/л, C_L = 10⁻² моль/л (экстракция Eu), C (Th⁴⁺) = 10⁻⁴ моль/л; C_L = 10⁻³ моль/л (экстракция Th).

Лиганд	Ион	%E
 C131	Eu ³⁺	3 ± 2
	Th ⁴⁺	6 ± 1
 C45	Eu ³⁺	38,8 ± 0,8
	Th ⁴⁺	52 ± 4
 C67	Eu ³⁺	13 ± 3 14,8 ± 1,2*
	Th ⁴⁺	19 ± 4
 C75	Eu ³⁺	4 ± 2
	Th ⁴⁺	8 ± 5

 C2	Eu ³⁺	2 ± 1
	Th ⁴⁺	60 ± 2
 C55	Eu ³⁺	60 ± 19
	Th ⁴⁺	4 ± 5
 C48	Eu ³⁺	5 ± 3
	Th ⁴⁺	6 ± 4
 C114	Eu ³⁺	56 ± 4
	Th ⁴⁺	11 ± 2
 C50	Eu ³⁺	$2,3 \pm 0,5$
	Th ⁴⁺	10 ± 7

 C84	Eu ³⁺	62 ± 33 $59 \pm 2^*$
	Th ⁴⁺	22 ± 2
 C86	Eu ³⁺	≤ 1 $5,2 \pm 0,1^*$
	Th ⁴⁺	7 ± 1

* радиометрия по излучению ¹⁵²Eu)

Таблица 10 - Зависимость коэффициентов распределения D ¹⁵²Eu (10^{-5} моль/л), ²⁴¹Am (след. кол-ва в присутствии стаб. Eu) и ^{99m}Tc (след. кол-ва) от концентрации HNO₃ в водной фазе при экстракции растворами каликсаренов в *m*-НБТФ. $C_L = 0,01$ моль/л, если не указано иное.

Лиганд	D		
	²⁴¹ Am	¹⁵² Eu	^{99m} Tc
2a*	0,00	0,00	0,02
3b**	0,02	0,01	5,8
4	10,8	9,1	47
5a	0,01	0,01	73
6	0,05	0,05	88
7	0,03	0,03	7,5
8	7,7	5,6	80

* $C_L \sim 7 \times 10^{-4}$ моль/л, ** $C_L = 0,0083$ моль/л

Таблица 11 - Состав реального ВАО пр. 914.

Элемент	Содержание в растворе, г/л
Сумма РЗЭ	2,7
Fe	0,3
Na	0,1
U	0,2
Tc	0,2
Pd	0,2
Pu	0,001
Zr	0,1
H ₂ C ₂ O ₄	0,75
HNO ₃	314
Общая α- активность	$3 \cdot 10^{10}$ Бк/л
Общая β- активность	$4,6 \cdot 10^{10}$ Бк/л

Таблица 12 - Состав реального ВАО пр. М-3.

Радионуклид	Содержание в растворе, Бк/л
¹⁰³ Ru	$3,2 \cdot 10^{10}$
¹⁰⁶ Ru	$5,2 \cdot 10^9$
⁹⁵ Zr	$8 \cdot 10^{10}$
⁹⁵ Nb	$1,04 \cdot 10^{11}$
Остальные γ- радионуклиды	$3 \cdot 10^{11}$
HNO ₃	180 г/л

Таблица 13 - Результаты анализа проб, полученных в «горячем» тесте

Тип раствора	γ - спектр								$\alpha_{\text{общая}}$	α -спектр		Tc, мг/л	Pd, мг/л
	^{241}Am	^{155}Eu	^{154}Eu	^{144}Ce	^{103}Ru	^{106}Ru	^{95}Zr	^{95}Nb		^{241}Am	^{244}Cm		
Исходный ВАО	$5,92 \cdot 10^9$	$1,3 \cdot 10^9$	$5,66 \cdot 10^9$	$3,92 \cdot 10^9$	$4,95 \cdot 10^8$	$2,05 \cdot 10^8$	$1,52 \cdot 10^9$	$3,1 \cdot 10^9$	$9,4 \cdot 10^9$	$5,6 \cdot 10^9$	$3,8 \cdot 10^9$	68,4	186
Рафинат после 3-ступен- чатой экстракции	н.о	н.о	$2,3 \cdot 10^6$	$4,65 \cdot 10^8$	$1,27 \cdot 10^8$	$1,0 \cdot 10^8$	$1,57 \cdot 10^8$	$1,31 \cdot 10^8$	$1,3 \cdot 10^7$	н.о		$\leq 1,8$	5
Рафинат после Е2	$4,17 \cdot 10^9$	$4,0 \cdot 10^8$	$1,8 \cdot 10^9$	$3,68 \cdot 10^9$	$4,6 \cdot 10^8$	$2,0 \cdot 10^8$	$\leq 1 \cdot 10^7$	$3,4 \cdot 10^8$	$5,5 \cdot 10^9$	$3,3 \cdot 10^9$	$2,2 \cdot 10^9$	39,6	160
Промывка экстракта	$8,1 \cdot 10^7$	$1,4 \cdot 10^7$	$6,4 \cdot 10^7$	$4,8 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^7$	н.о	$7,07 \cdot 10^8$	$2,46 \cdot 10^9$	$1,8 \cdot 10^8$	$1,1 \cdot 10^8$	$8 \cdot 10^7$	8,3	46
Резэкстракт Am 1	$3,25 \cdot 10^8$	$1,25 \cdot 10^8$	$5,4 \cdot 10^8$	$9 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^7$	н.о	$3,7 \cdot 10^7$	$4,5 \cdot 10^8$	$7,0 \cdot 10^8$	$4,2 \cdot 10^8$	$2,8 \cdot 10^7$	1,8	92
Резэкстракт Am 2	$9,11 \cdot 10^7$	$1,1 \cdot 10^8$	$5,2 \cdot 10^8$	$2,4 \cdot 10^8$	$5,1 \cdot 10^6$	н.о	$\leq 1 \cdot 10^5$	$2,1 \cdot 10^7$	$1,7 \cdot 10^8$	$1,1 \cdot 10^8$	$6 \cdot 10^7$	3,96	18
Общий резэкстракт	$3,3 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^7$	$8,6 \cdot 10^7$	$7,3 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^7$	$6 \cdot 10^6$	$\leq 1 \cdot 10^6$	$4 \cdot 10^6$	$7,6 \cdot 10^5$	$4,5 \cdot 10^5$	$3,1 \cdot 10^5$	29,2	

Карбонатная промывка экстрагента	н.о	$3 \cdot 10^5$	$6 \cdot 10^5$	$6 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^6$	$2,07 \cdot 10^7$	$5,8 \cdot 10^7$	$1,7 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^7$	$8 \cdot 10^5$	$\leq 1,44$	н.о
Оборотный экстрагент	н.о	н.о	н.о	н.о	$1 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^6$	$\leq 1 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^6$	$\leq 5 \cdot 10^6$	н.о	н.о	$\leq 8,0$	н.о
Экстракт после Е3	$1,46 \cdot 10^9$	$2,48 \cdot 10^8$	$1,05 \cdot 10^9$	$1,08 \cdot 10^9$	$4,8 \cdot 10^7$	$2,05 \cdot 10^7$	$1,1 \cdot 10^8$	$4,3 \cdot 10^8$	$3,2 \cdot 10^9$	$1,9 \cdot 10^9$	$1,3 \cdot 10^9$	14	80
Экстракт после Е4	$3,7 \cdot 10^8$	$4,8 \cdot 10^7$	$2,2 \cdot 10^8$	$9,6 \cdot 10^8$	$3,6 \cdot 10^7$	н.о	$\leq 5 \cdot 10^7$	$1,7 \cdot 10^8$	$7,6 \cdot 10^8$	$4,4 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^8$	$\leq 7,5$	22
Насыщенный экстрагент перед реэкстракцией	$2,16 \cdot 10^9$	$7 \cdot 10^8$	$3,1 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^9$	$8 \cdot 10^7$	н.о	$7,2 \cdot 10^8$	$2,4 \cdot 10^9$	$7,6 \cdot 10^9$	$4,5 \cdot 10^9$	$3,1 \cdot 10^9$	80	105

н.о – не определяется

Таблица 14 – Список облучённых образцов экстракционных систем

№	Доза, кГр	Водная фаза	Органическая фаза
A0	0	-	0,001 моль/л ТКА в тетрахлорэтилене
B0			0,01 моль/л ТБ8 в тетрахлорэтилене
A1	0	1 моль/л NaOH	0,001 моль/л ТКА в тетрахлорэтилене
B1			0,01 моль/л ТБ8 в тетрахлорэтилене
C1			Тетрахлорэтилен
1	10	1 моль/л NaOH	Тетрахлорэтилен
2			0,001 моль/л ТКА в тетрахлорэтилене
3			0,001 моль/л ТКА в тетрахлорэтилене
4	20	1 моль/л NaOH	Тетрахлорэтилен
5			0,001 моль/л ТКА в тетрахлорэтилене
6			0,001 моль/л ТКА в тетрахлорэтилене
7	20	1 моль/л NaOH	0,01 моль/л ТБ8 в тетрахлорэтилене
8			0,01 моль/л ТБ8 в тетрахлорэтилене
9	50	1 моль/л NaOH	Тетрахлорэтилен
10			0,01 моль/л ТБ8 в тетрахлорэтилене
11			0,01 моль/л ТБ8 в тетрахлорэтилене
12	80	1 моль/л NaOH	Тетрахлорэтилен
13			0,01 моль/л ТБ в тетрахлорэтилене
14			0,01 моль/л ТБ8 в тетрахлорэтилене

Таблица 15 – Визуальные эффекты и концентрация хлорид-иона после облучения образцов чистого тетрахлорэтилена

№ образца	Доза, кГр	Визуальные эффекты	Концентрация Cl^- , г/л (степень дезинтеграции, %)
C1	0	Водная и органическая фазы прозрачные, бесцветные, без осадков.	$0,08 \pm 0,01$ (0,06)
1	10	Водная и органическая фазы прозрачные, бесцветные, без осадков.	$0,41 \pm 0,04$ (0,24)
4	20	Водная и органическая фазы прозрачные, без осадков. Водная фаза имеет желтоватый оттенок.	$0,46 \pm 0,04$ (0,26)
9	50	Водная фаза желтоватого оттенка, прозрачная, органическая фаза прозрачная, без осадков.	$1,14 \pm 0,11$ (0,69)
12	80	Водная фаза жёлто-коричневая, прозрачная, органическая фаза бесцветная, без осадков.	$1,52 \pm 0,15$ (0,93)

Таблица 16 - Объемы растворов на операциях испытаний с фильтрованным ВАО
(статика БН 6/2 фильтрованный ВАО)

Степень	Продукт	Объем, мл
Экстракция 1	Свежий экстрагент	10
	Исх. ВАО	5
Экстракция 2	Свежий экстрагент	8
	ВАО после 1-й ступени экстракции	4
Экстракция 3	Свежий экстрагент	6
	ВАО после 2-й ступени экстракции	3
Экстракция 4	Свежий экстрагент	4
	ВАО после ступени 3-й ступени экстракции	2
Экстракция 5	Органическая фаза после 1-й ступени экстракции	8
	Исх. ВАО	8
Реекстракция 1	Органическая фаза после 5-й ступени экстракции	7
	Реекстрагент	7
Реекстракция 2	Органическая фаза после 1-й ступени реекстракции	6
	Реекстрагент	6
Реекстракция 3	Органическая фаза после 2-й ступени реекстракции	5
	Реекстрагент	5
	Органическая фаза после 3-й ступени реекстракции	4

Таблица 17 - Объемы растворов на операциях испытаний с нефилтрованным ВАО

Операция	Название раствора	Объем экстрагента, мл
	Исх. ВАО	Неразб.
Экстракция 1	Свежий экстрагент	10
	Исх. ВАО	5
Экстракция 2	Свежий экстрагент	8
	ВАО из 1-й ступени экстракции	4
Экстракция 3	Свежий экстрагент	6
	ВАО из 2-й ступени экстракции	3
Экстракция 4	Свежий экстрагент	4
	ВАО из 3-й ступени экстракции	2

Таблица 18 - Заданные расходы технологических продуктов

Назначение продукта	Расход, мл/ч	
	Режим I (максимальное извлечение)	Режим II (максимальное концентрирование)
Исходный модельный ВАО	94	94
Оборотный экстрагент	94	45
Экстракт после блока экстракции	94	45
Реэкстрагент	45	9
Оборотный экстрагент после блока реэкстракции	94	45

Таблица 19– Фактические расходы технологических продуктов

Продолжительность работы, ч	Расход технологических продуктов, мл/ч		
	Экстрагент	Рафинат	Резкстракт
Режим I			
8,5	100	81,8	46,4
13,9	91	64	45
19,6	91	69	39
25	83,6	94,6	44
30,5	94,5	90,9	42,7
36	89,1	86,4	41
41,5	90,9	81,8	52,7
47	90,9	90,9	45,5
52,5	95,5	92,7	43,6
58	94,5	90,9	49,1
Режим II			
5,7	52,7	90,9	9,1
11,5	44,1	83,9	9,7
17	45,4	90,9	9,1
22,5	41,8	90,9	9,1
28	45,5	89,1	13,6
33,5	46,3	90,9	8,7
39	51,8	92,7	9,1
47,5	50	90,9	10

Таблица 20 - Распределение ^{137}Cs по продуктам технологической схемы

Время от начала (продолжительность), ч	Продукт	Активность ¹³⁷ Cs	
		Бк	%
Режим I – Максимальное извлечение			
21,5 – 27,0 (5,5)	Исходный ВАО	1,15·10 ⁷	100
	Резкстракт	1,05·10 ⁷	91,3
	Рафинат	0,7·10 ⁵	0,61
	Сумма (рафинат + резкстракт)	1,06·10 ⁷	91,9
27,0 – 32,5 (5,5)	Исходный ВАО	1,1·10 ⁷	100
	Резкстракт	1,3·10 ⁷	118
	Рафинат	0,42·10 ⁵	0,38
	Сумма (рафинат + резкстракт)	1,30·10 ⁷	118
32,5 – 38,0 (5,5)	Исходный ВАО	1,04·10 ⁷	100
	Резкстракт	1,4·10 ⁷	135
	Рафинат	0,21·10 ⁵	0,20
	Сумма (рафинат + резкстракт)	1,40·10 ⁷	135
38,0 – 43,5 (5,5)	Исходный ВАО	1,07·10 ⁷	100
	Резкстракт	1,58·10 ⁷	148
	Рафинат	2,46·10 ⁴	0,23
	Сумма (рафинат + резкстракт)	1,60·10 ⁷	148
43,5 – 49,0 (5,5)	Исходный ВАО	1,13·10 ⁷	100
	Резкстракт	1,48·10 ⁷	131
	Рафинат	1,0·10 ⁵	0,88
	Сумма (рафинат + резкстракт)	1,49·10 ⁷	132
Режим II – Максимальное концентрирование			
0 – 11,3 (11,3)	Исходный ВАО	2,21·10 ⁷	100
	Резкстракт	0,214·10 ⁸	96,8
	Рафинат	3,24·10 ⁴	0,14
	Сумма (рафинат + резкстракт)	2,14·10 ⁷	97
11,3 – 22,5 (11,2)	Исходный ВАО	2,21·10 ⁷	100
	Резкстракт	0,219·10 ⁸	99
	Рафинат	4,63·10 ⁴	0,21
	Сумма (рафинат + резкстракт)	2,19·10 ⁷	99
22,5 – 33,5 (11)	Исходный ВАО	2,23·10 ⁷	100
	Резкстракт	0,28·10 ⁸	125
	Рафинат	5,35·10 ⁴	0,24
	Сумма (рафинат + резкстракт)	2,80·10 ⁷	125
33,5 – 44,5 (11,0)	Исходный ВАО	2,27·10 ⁷	100
	Резкстракт	0,25·10 ⁸	111,4
	Рафинат	6,51·10 ⁴	0,29
	Сумма (рафинат + резкстракт)	2,54·10 ⁷	112