

УДК 541.15:547.898

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ КРАУН-СОЕДИНЕНИЙ

© 1992 г. Махлярчук В.В., Затонский С.В.

В обзоре обобщены и проанализированы результаты исследований радиационно-химических превращений в различных системах, содержащих краун-эфиры и их аналоги. С точки зрения радиационной химии рассмотрено использование краун-соединений в качестве экстрагентов для селективного выделения радионуклидов. Изложены данные, касающиеся радиолиза индивидуальных краун-эфиров, а также их водных и неводных растворов. Показана перспективность применения макроциклических соединений и их комплексов для изучения механизмов радиационно-химических процессов.

Библиография – 142 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение.....	883
II. Краун-соединения как экстрагенты радионуклидов. Радиационно-химические аспекты.....	884
III. Радиолиз макроциклических полиэфиров.....	893
IV. Радиационно-химические превращения в растворах краун-соединений.....	898

I. ВВЕДЕНИЕ

Краун-соединения представляют собой макроциклические соединения, содержащие в своих структурах электронодонорные гетероатомы, такие как кислород (краун-эфиры), азот или сера, и обладающие способностью с высокой селективностью образовывать устойчивые комплексы типа «гость-хозяин» с катионами и нейтральными молекулами. Полициклические соединения, состоящие из двух (крипанды) и более колец, также можно отнести к краун-соединениям [1–3]. Химия краун-соединений интенсивно развивается, при этом синтез многочисленных новых макрогетероциклов с необычными свойствами стимулирует исследования не только в области органической химии, но и в смежных областях, где эти вещества находят важное практическое применение [4–6]. В 1984 г. появились первые работы, относящиеся к радиационной химии краун-эфиров [7–12].

Способность к избирательному связыванию, разделению и транспорту катионов металлов обусловила использование краун-соединений в качестве экстрагентов для селективного выделения радионуклидов в радиохимической технологии [13], что и вызвало первоначальный практический интерес к радиационной химии макроциклических полиэфиров и их растворов. Комплекс краун-эфира и неорганической соли образуется в результате ион-дипольного взаимодействия между катионом и отрицательно заряженными атомами кислорода полиэфирного кольца. При этом устойчивость образующегося комплекса зависит от относительной величины диаметра полости краун-соединения и диаметра катиона, на комплексобразующую способность влияют также заряд и жесткость катиона, природа донорных гетероатомов краун-соединения и заместителей в макроцикле [1, 3, 14–16]. В результате образования комплекса с краун-соединениями относительно небольшой ион щелочного или щелочноземельного

металла превращается в объемистый органический катион, способный растворяться в органической фазе. Таким образом происходит сольubilизация неорганических солей в малополярных органических растворителях, чему благоприятствует высокая липофильность скелета лиганда [3, 17]. Слабосольватированные, почти "голые" анионы, образующиеся при комплексобразовании в малополярных растворителях, значительно отличаются от своих сольватированных аналогов. Электронодонорные свойства слабосольватированного аниона возрастают, и он потенциально является сильным основанием и нуклеофилом, такой анион активирован краун-соединением, его реакционная способность увеличивается [18]. Степень активации зависит от природы аниона растворителя и макроциклического лиганда.

Способность краун-соединений осуществлять перенос ионных реагентов из твердой или водной фазы в органическую и воздействовать на состояние ионных пар в растворе влияет на кинетику и стереохимию многих реакций, причем некоторые реакции возможно осуществить только в присутствии макроциклических соединений [19]. Это позволяет применять данные вещества при исследовании механизмов реакций в органической химии. Благодаря способности краун-эфиров и криптанов растворять щелочные металлы даже в таких малополярных органических растворителях, как бензол и толуол [20–23], оказывается возможным существенно расширить круг растворителей, в которых могут быть получены сольватированный электрон и родственные частицы, являющиеся объектами исследования радиационной химии [24]. Слабосольватированные анионы щелочных металлов, присутствующие в таких растворах, обладают очень сильными восстановительными свойствами [17]. Сильные окислители, нерастворимые в большинстве органических растворителей, такие как бихромат и перманганат калия, в присутствии краун-эфиров растворяются даже в бензоле [25–28]. Таким образом, появляется мощный инструмент для исследования окислительно-восстановительных процессов, протекающих при радиоллизе неводных растворов [29, 30]. Краун-соединения, позволяющие изменять состояние и реакционную способность не только ионных реагентов, но и ионных интермедиатов реакции, могут служить эффективным средством изучения механизмов радиационно-химических реакций [31, 32]. Макроциклические полиэфиры и их аналоги дают возможность значительно увеличить число соединений, растворимых в слабополярных средах, что способствует созданию новых антирадов либо реагентов и межфазных катализаторов для радиационно-химического синтеза.

II. КРАУН-СОЕДИНЕНИЯ КАК ЭКСТРАГЕНТЫ РАДИОИЗОТОПОВ. РАДИОИЗОТНО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

Экстракция является одной из самых важных областей использования макроциклов [33]. В частности, весьма перспективным представляется использование краун-соединений для селективного выделения радионуклидов [34, 35]. При переработке отработавшего ядерного топлива [36] в зависимости от организации процесса экстракции за один цикл экстрагент может получить дозу порядка 0,4–40 кГр, а в условиях многократного использования экстрагента интегральная радиационная нагрузка на него может достигать десятков мегагрей [37]. Радиолиз экстракционных систем может иметь такие важные для технологии негативные последствия, как деструкция экстрагента и снижение эффективности экстрагирования, образование радиолитических продуктов, неблагоприятно влияющих на селективность экстракции и разделение фаз, образование коррозионноактивных кислот и олигомеров, затрудняющих регенерацию экстрагентов. Поэтому радиолитические превращения органических соединений и двухфазных водно-органических систем, изыскание новых, более эффективных и радиационноустойчивых экстрагентов, хорошо совместимых с органическими жидкостями, используемыми в качестве разбавителей, а также экстракционное поведение солей актиноидных элементов, представляющих собой основные компоненты ядерного топлива, являются предметом интенсивных исследований [13, 37–39].

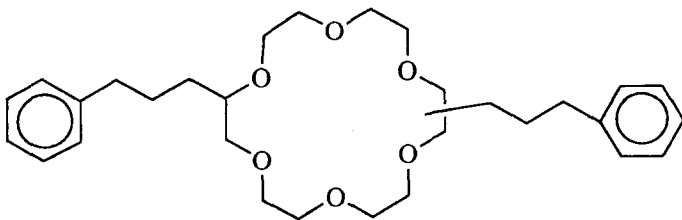
Значительное число работ посвящено в этой связи краун-эфирам, например, в обзоре [40] приведены данные по экстракции трехвалентных актиноидов краун-соедине-

ниями и их линейными аналогами. В обзоре [41] сообщается о комплексных соединениях двухвалентных актиноидов с краун-эфирами и их физико-химических свойствах, показано сходство и различие со щелочноземельными элементами. Комплексы урана(III) с рядом краун-эфиров изучены в работе [42]. Процессы экстракции урана, тория, нептуния и плутония из азотнокислых растворов краун-эфирами исследованы в работах [43–46]. В качестве экстрагентов и разбавителей могут быть использованы разнообразные соединения, например: 15-краун-5 (15K5) и дициклогексано-18-краун-6 (ДЦГ18K6) в нитробензоле и 1,2-дихлорэтано для U(VI), Np(IV) и Am(III); ДЦГ18K6 в нитробензоле для Np(IV) [47]; 12-краун-4 (12K4), 15K5, 18-краун-6 (18K6), дибензо-18-краун-6 (ДБ18K6) и ДЦГ18K6 с 1-фенил-3-метил-4-бензилпиразолоном в толуоле для U(VI), Am(III) и Th(IV) [48]; пять различных краун-эфиров в 1,2-дихлорэтано для U(VI) [49]; ДЦГ18K6, ДБ18K6 и 18K6 с теноилтрифторацетоном в бензоле [50] и 12K4, 15K5, 18K6, ДБ18K6, ДЦГ18K6 в хлороформе [51, 52] для Am(III); ДЦГ18K6 или бензо-15-краун-5 (Б15K5) с 1-фенил-3-метил-4-трифторацетилпиразолоном-5 в хлороформе для трехвалентных Am, Cm, Cf и Eu [53]. Применение 18K6 позволяет провести избирательное извлечение тория в виде пикратного комплекса из смеси, содержащей церий, уран, цирконий, гафний, иттрий, свинец [54].

Использование при переработке облученного ядерного топлива краун-эфиров (например, ДЦГ18K6 или ДБ18K6) в качестве экстрагентов позволяет выделять уран и плутоний из водных растворов, содержащих азотную кислоту [55, 56]. В работе [57] показано, что ДЦГ18K6 (особенно *цис-син-цис*-изомер этого макроцикла) является эффективным экстрагентом для извлечения плутония, содержащегося в высокорadioактивных растворах процесса переработки ядерного топлива. Этот краун-эфир является более радиационноустойчивым и селективным при выделении Pu(IV), чем обычно используемый три-*н*-бутилфосфат (ТБФ). Так, при исследовании 10%-ного раствора ДЦГ18K6 в хлороформе, облученного на источнике ^{137}Cs (поглощенная доза 168 кГр), методами УФ-, ИК-, ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии и ВЭЖХ не обнаружено продуктов радиационно-химического превращения краун-эфира. Кроме того, было проведено сравнительное изучение экстракции плутония из растворов средней активности товарным ДЦГ18K6 (смесь изомеров) и предварительно промытым азотной кислотой облученным краун-эфиром. Облучение экстрагента осуществляли при его контакте с раствором, содержащим Pu(IV), U(VI) и продукты деления, в течение 8 месяцев. В этом случае общая поглощенная энергия составила 611 кДж/моль, в том числе энергия α -излучения – 80,5 кДж/моль, что соответствует 5000-кратному проведению процесса экстракции из высокоактивных растворов. Показано, что селективность выделения плутония в результате сильного облучения полиэфира если и снижается, то весьма незначительно. Количество извлеченного Pu составляет 92 и 90% соответственно для товарного продукта и облученного ДЦГ18K6. Таким образом, по мнению авторов [56, 57], использование краун-эфиров в качестве экстрагентов дает возможность создания новой промышленной технологии переработки ядерного топлива.

Помимо актиноидов с помощью краун-эфиров возможно экстрагировать и другие радиоактивные элементы и изотопы. Экстракция технеция (IV) с помощью ДБ18K6 и 18K6 исследована в [58, 59], где органической фазой являлись нитробензол, бензол и ацетилацетон; экстракция астата-211 краун-эфирами из различных сред и ее механизм обсуждается в работе [60]. Селективное выделение иода-131 из облученных оксидов урана и теллура может быть осуществлено с высокой эффективностью при использовании в качестве экстрагента ДБ18K6 в 1,2-дихлорэтано [61]. Равновесия в экстракционной системе при выделении радия из водной среды, содержащей нитрат и гидроксид натрия, в раствор дициклогексано-21-крауна-7 в толуоле в присутствии 2-метил-2-гептилнаноновой кислоты исследованы авторами [62]. Показана возможность селективного отделения радия от других щелочных и щелочноземельных элементов.

Перспективным является использование краун-эфиров в технологии экстракционного извлечения радиоактивных цезия-137 и стронция-90 из отработанных водных растворов ядерных реакторов [63–66]. Исследование экстракции Sr^{2+} с помощью краун-эфиров Б15K5, ДБ18K6, дибензо-21-краун-7, дибензо-24-краун-8 (ДБ24K8), дибен-



(I)

из азотнокислых растворов, содержащих NaNO_3 , показало, что для этой цели могут найти применение краун-эфир (I) и ДЦГ18К6 (смесь двух *цис*-изомеров), причем последний более эффективен, а наилучшим разбавителем является 1,1,2,2-тетрахлорэтан [67]. Аналогичные результаты были получены Филипповым и др. [68], изучавшими экстракцию нитратов магния, кальция, стронция и бария из азотнокислых растворов краун-эфиром ДЦГ18К6 в дихлорэтано. Показана возможность селективного извлечения Sr^{2+} , выделен кристаллический комплекс состава $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{ДЦГ18К6}$ и получены его спектральные характеристики в ИК-области. В работе [69] отмечено, что ДЦГ18К6 является хорошим экстрагентом не только для Sr^{2+} , но и для Ti^{+} (разбавители – 1,1,2,2-тетрахлорэтан и трихлорбензол).

Известен способ выделения стронция из отработанных растворов ядерных реакторов АЭС [70], где экстракцию ^{90}Sr проводят раствором краун-эфира в хлороформе, бензоле, толуоле или алканах при pH 2–6 после добавления пикриновой кислоты, триалкилфенола или фенилтетразолин-5-тиона. Способ позволяет отделить стронций от обычно присутствующих в растворах калия, свинца, серебра и ртути.

В связи с этим представляют интерес результаты работы [71], в которой исследована экстракция стронция из водных растворов пикриновой кислоты растворами краун-эфиров в хлороформе, подвергнутыми воздействию γ -излучения ^{60}Co . Установлено, что происходит существенное снижение коэффициента распределения D в интервале доз до 70 кГр для ДЦГ18К6 (рис. 1). Аналогичные зависимости обнаружены также для растворов 18К6 (рис. 2), ДБ18К6, ДБ24К8 и Б15К5 в хлороформе, причем эффективность экстрагентов снижается в ряду: ДЦГ18К6 > 18К6 > ДБ24К8 > ДБ18К6 > Б15К5. Этот эффект обусловлен радиолитическими превращениями хлороформа, так как радиационная деструкция либо дегидрирование краун-эфира не наблюдались.

Сравнение спектров ПМР чистого ДЦГ18К6 и облученного в хлороформе (70 кГр) указывает на то, что под действием излучения происходит либо хлорирование (1 или 2 атома галогена), либо образование комплекса $(\text{H}^+ \text{ДЦГ18К6})\text{Cl}^-$. Однако более поздние результаты исследования γ -радиолиза растворов Б15К5 в хлороформе [72] не подтвердили протекания радикальных реакций краун-эфира и атомов Cl с образованием моно- или дихлорзамещенных продуктов ни по ароматическому, ни по полиэфирному кольцу. На основании данных ЯМР- и масс-спектрометрии предположили, что при радиолизе хлороформа, содержащего Б15К5, образуются комплексы типа $(\text{H}^+ \text{Б15К5})\text{Cl}^-$ и $(\text{H}^+ \text{Б15К5})\text{Cl}_2^-$ (с этим связывается и появление красно-фиолетового окрашивания при облучении раствора). Продукты разрушения макроцикла не были идентифицированы, хотя методом ИК-спектроскопии обнаружено появление карбонильных групп вследствие раскрытия полиэфирного цикла.

После того, как хлороформ был удален путем выпаривания из облученного раствора ДЦГ18К6, остаток, растворенный в свежей порции хлороформа, использовали для экстракции стронция [71]. В этом случае коэффициент распределения ($D = 442$) оказался значительно выше, чем полученный при экстракции стронция раствором ДЦГ18К6 в облученном хлороформе ($D = 54$). Очевидно, что снижение коэффициента распределения D не является результатом превращений экстрагента. Данные [71, 72] свидетельствуют, что главным фактором, вызывающим резкое снижение коэффи-

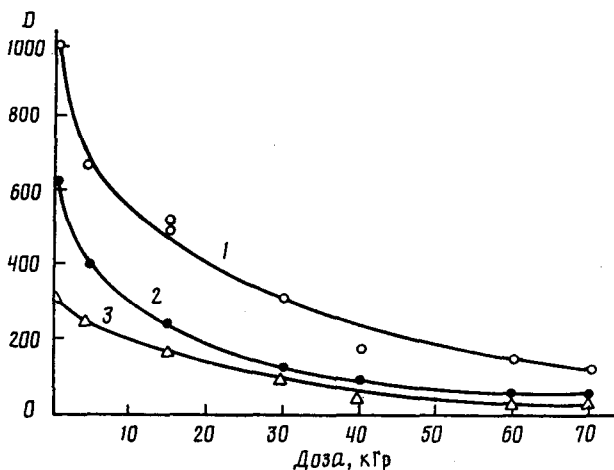


Рис. 1. Влияние поглощенной дозы излучения на коэффициент распределения при экстракции стронция облученными растворами ДЦГ18К6 в хлороформе. Концентрация краун-эфира: 1 – 0,05 моль/л; 2 – 0,01 моль/л; 3 – 0,005 моль/л. Мощность дозы γ -излучения ^{60}Co – 24 Гр/с [71]

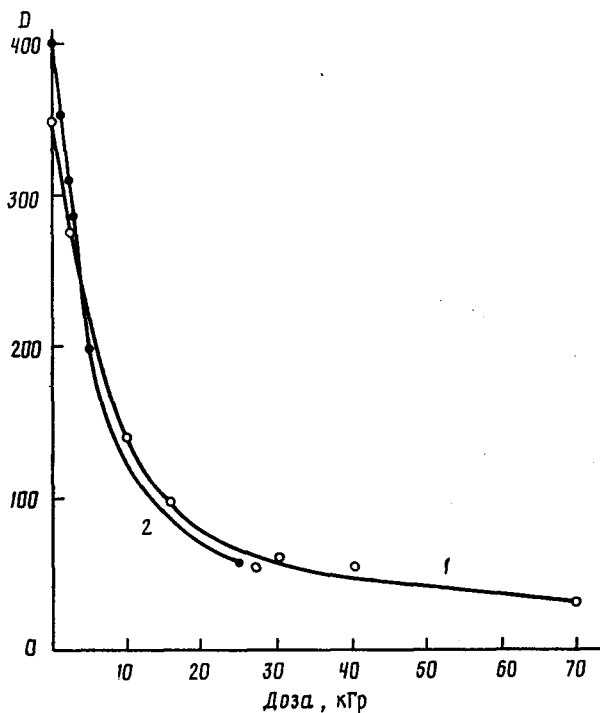


Рис. 2. Влияние поглощенной дозы γ -излучения на коэффициент распределения при экстракции стронция облученным 0,1 М раствором 18К6 в хлороформе (1) и 0,13 М раствором 18К6 в предварительно облученном хлороформе (2) [71]

Влияние γ -облучения на мембранный перенос катионов из $1 \cdot 10^{-3}$ М водных растворов пикратов [73]

Катион	Концентрация катиона, перенесенного в водную фазу, $C \cdot 10^6$, моль/л		$\Delta C \cdot 10^6$, моль/л
	Необлученная система 18К6 – CHCl_3	Облученная* система 18К6 – CHCl_3	
Li^+	0,044	0,196	0,152
Na^+	0,399	0,458	0,115
K^+	8,900	11,970	3,070
Cs^+	7,640	21,840	14,200
Mg^{2+}	0,135	1,00	0,865
Ca^{2+}	0,360	3,990	3,650
Sr^{2+}	5,120	10,330	5,210
Ba^{2+}	6,790	18,680	9,100

*Раствор $1 \cdot 10^{-3}$ М 18К6 в хлороформе облучали на γ -источнике ^{60}Co . Мощность дозы – 1,5 Гр/с, поглощенная доза – 450 Гр

коэффициента распределения, является образование HCl при радиолитическом разложении хлороформа. Другие продукты радиолитического разложения последнего в меньшей степени влияют на коэффициент распределения. Образование C_2Cl_6 уменьшает диэлектрическую постоянную растворителя, приводя к более низкой величине D при высоких концентрациях. Сравнение зависимости величины D для 18К6, растворенного в облученном хлороформе, и для облученного раствора этого краун-эфира от дозы (рис. 2) лишний раз подчеркивает, что определяющим фактором в снижении эффективности экстракции являются радиационно-химические процессы, протекающие в разбавителе.

Интересные результаты получены при исследовании влияния γ -излучения на ионофорную способность лиганда при переносе ионов щелочных и щелочноземельных металлов через жидкую мембрану, представляющую собой $1 \cdot 10^{-3}$ М раствор 18К6 в хлороформе [73]. Облучение мембраны в наибольшей степени сказывается на транспорте катионов в случае цезия и бария (табл. 1). Наблюдается смещение избирательности переноса ионов от K^+ к Cs^+ и от Sr^{2+} к Ba^{2+} под воздействием радиации, причем аналогичный эффект отмечен и для другого лиганда – 1,10-фенантролина. Авторы [73] не делают однозначных выводов о причинах наблюдаемого явления и отмечают, что оно может быть обусловлено как радиолитическими превращениями лигандов, так и изменением свойств органической фазы, в частности образованием HCl . Скорости мембранного переноса непосредственно связана с экстракционными свойствами иона металла в рассматриваемых системах.

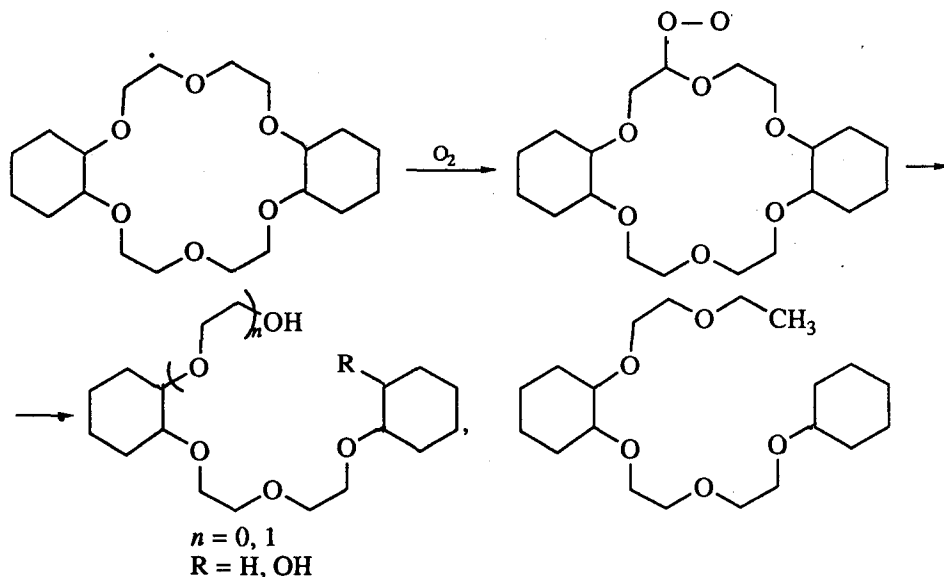
Значительный рост радиационно-химического выхода $G(\text{HCl})$ при переходе от индивидуальных соединений к двухфазным водно-органическим системам обнаружен для трихлорбензола и тетрахлорэтана [74], при этом присутствие краун-эфира ДЦГ18К6 или ДБ18К6 приводит к значительному уменьшению $G(\text{Cl}^-)$. Это объясняется протонно-сольватирующими свойствами краун-эфиров и их способностью образовывать комплексы типа ДЦГ18К6- HCl .

Присутствие нитрата лантана(III) не оказывает влияния на накопление ионов Cl^- в экстракционной системе 0,1 М краун-эфира в тетрахлорэтаноле – 3 М HNO_3 [75]. Радиационно-химические превращения ДЦГ18К6 и ДБ18К6 в таких водно-органических системах рассмотрены в работе [76]. Идентификацию продуктов радиолитического разложения краун-эфиров после облучения на γ -источнике ^{60}Co (поглощенная доза ~ 100 кГр) осуществляли с помощью УФ-, ИК- и ПМР-спектроскопии. На основании полученных данных, в сочетании с результатами элементного анализа, авторы [76] предложили вероятную схему:

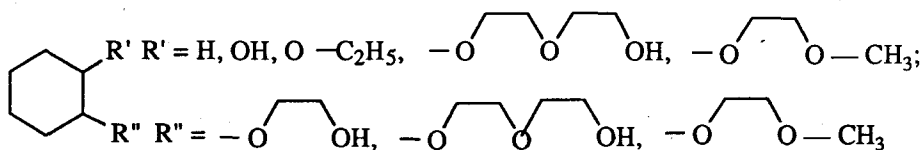
образования нитро- и хлорпроизводных продуктов радиолиза макроциклических полиэфиров в экстракционной системе, содержащей тетрахлорэтан.

Дальнейшие исследования качественного состава и путей образования продуктов радиолиза ДЦГ18К6, входящего в модельную экстракционную систему 0,1 М ДЦГ18К6 в 1,1,2,2-тетрахлорэтане – 3 М HNO_3 , проведенные методом хромато-масс-спектрометрии [77, 78], позволили уточнить схему процесса. Идентифицировано более сорока продуктов превращения краун-эфира и установлено, что их структура в значительной степени определяется природой разбавителя и составом водной фазы экстракционной системы. Представленная схема радиационно-химических реакций ДЦГ18К6 включает пять основных каналов образования продуктов.

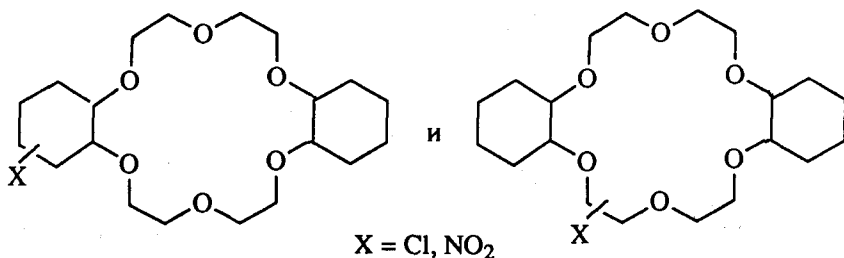
Радикал с неспаренным электроном, локализованным на углеродном атоме макроцикла, возникающий на первой стадии, может взаимодействовать с кислородом, и дальнейшие превращения образовавшегося пероксидного радикала приводят к появлению продуктов деструкции (канал I)



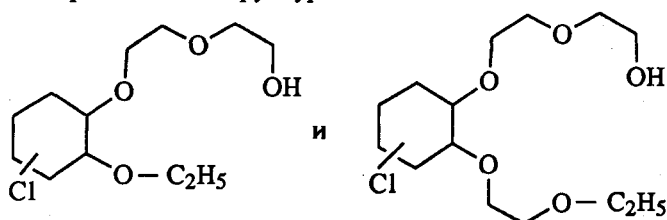
с частичным сохранением полиэфирного мостика между циклогексановыми кольцами. Постулируется (по аналогии с поведением пероксидных радикалов простых эфиров) дальнейшее разрушение до продуктов, содержащих лишь один циклогексановый фрагмент



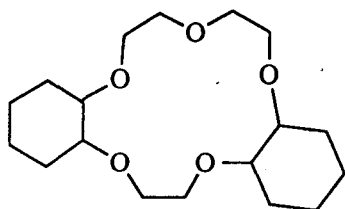
Образование различных хлор- и нитрозамещенных краун-эфиров



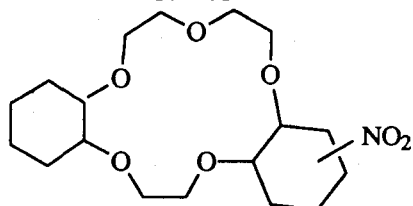
является результатом реакций продуктов радиолиза тетрахлорэтана и HNO_3 с ДЦГ18К6 (каналы 2, 3), причем для хлорпроизводных предполагается также деструкция с образованием структур типа



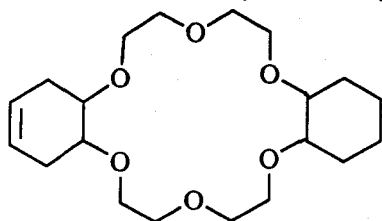
Распад краун-эфира с потерей фрагмента этиленоксида при сохранении замкнутого цикла



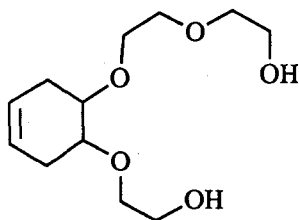
в случае жидкофазного радиолиза ДЦГ18К6 (канал 4), вероятно, аналогичен ранее обнаруженному процессу, протекающему при электронном ударе в масс-спектрометре [79], и приводит также, по мнению авторов [78], к появлению нитрозамещенных циклических структур



Частичное дегидрирование циклогексанового кольца в молекуле ДЦГ18К6 (канал 5) приводит к соответствующим непредельным соединениям



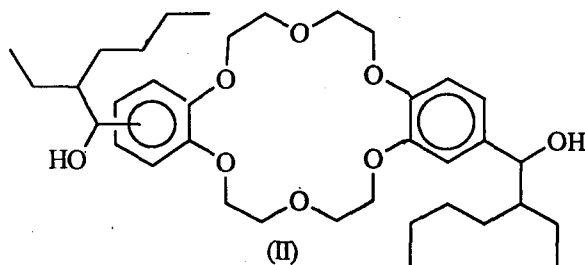
и последующим осколочным продуктам типа



Кроме того, в облученной экстракционной системе идентифицированы моноциклогексилкраун-эфиры и продукты метилирования ДЦГ18К6.

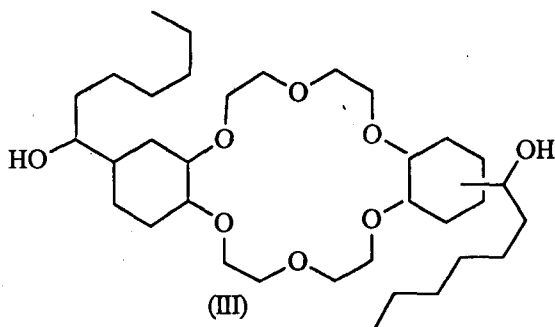
Другой подход к экстракции Cs и Sr из азотнокислой среды с помощью краун-эфиров применен авторами работ [80–82]. Они использовали для экстракции четырех-

компонентные органические системы, содержащие ТБФ (28 об.%), динонилнафталинсульфовую кислоту (ННС) или дидодецилнафталинсульфовую кислоту (5 об. %), макроциклический полиэфир (0,05 моль/л) и углеводородный разбавитель (керосин, 68 об.%). В этих системах ННС служит для замещения относительно гидрофильного нитрата на значительно более липофильный анион, увеличивающий коэффициент распределения стронция, ТБФ действует как модификатор, ингибирующий образование третьей фазы и повышающий растворимость краун-эфира и ННС. Для эффективного экстрагирования цезия рекомендуется использовать 4,4'(5')-бис(1-гидрокси-2-этилгексил)бензо-18-краун-6 (II).



В этом случае около 60% Cs из модельного отработанного раствора переходит в органическую фазу, тогда как для растворов ряда других краун-эфиров эта величина составляет лишь ~30% [82].

Аналогично, селективной экстракции стронция способствует присутствие в четырехкомпонентной системе 0,02 моль/л 4,4'(5')-бис(1-гидроксигептил)циклогексано-18-крауна-6 (III).



В сравнительных экспериментах установлено, что если систему ТБФ–ННС–краун-эфир (II) или (III)–керосин облучить на γ -источнике ^{60}Co до поглощенной дозы 100 кГр, то коэффициент распределения для цезия снижается с 1,6 до 1,0, а для стронция – с 2,0 до 1,6 [81].

В работе [83] описано селективное выделение Sr^{2+} и Cs^+ из азотнокислых растворов с использованием жидких мембран, содержащих растворенные в *n*-додекане соединения – ННС и ДЦГ18К6. Показана перспективность применения иммобилизованных жидких мембран для регенерации и разделения ионов стронция и цезия в промышленности и аналитической химии. Краун-эфир ДЦГ18К6 и его производные находят применение для экстракционного [84–87] и экстракционно-хроматографического [88–90] выделения и концентрирования радиоизотопов стронция при анализе сточных вод, биологических проб и объектов окружающей среды. С помощью ДБ24К8 и дихлорметана в качестве разбавителя можно отделить цезий не только от щелочных и щелочноземельных элементов, но и от циркония, гафния, тория, свинца, висмута и других элементов, обычно присутствующих в продуктах деления [91]. Сорбенты и мембраны на основе краун-эфиров, иммобилизованных на различных носителях, для извлечения и концентрирования радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr из щелочных стоков АЭС исследованы авторами [92, 93], и разработаны оптимальные условия селективного транспорта ионов $^{137}\text{Cs}^+$ через краунсодержащую мембрану.

Таблица 2

Влияние радиоллиза на экстракционную систему процесса SREX [95]

Поглощенная доза, * кГр	Коэффициент распределения стронция D	
	0,01 М HNO_3	3 М HNO_3
0	0,020	39,6
116	0,056	41,5
244	0,080	36,3
317	0,038**	27,0**
321	0,12	18,5
386	0,11	14,1

*Мощность дозы γ -излучения источника ^{60}Co – 0,7 Гр/с**Приведены значения, полученные для 0,2 М раствора ДБЦ18К6 в предварительно облученном n -октаноле

Последние работы Хорвица и сотр. [94, 95] показали, что стронций может быть эффективно экстрагирован из азотной кислоты краун-эфирами ДЦГ18К6 или его производными в различных кислородсодержащих алифатических разбавителях (например, спиртах, кетонах), менее токсичных, чем хлорсодержащие растворители, и не образующих коррозионноактивной HCl при радиоллизе.

В новом процессе [95], названном SREX, имеющем ряд преимуществ перед предложенными ранее методами, селективная экстракция стронция из кислых отработанных растворов осуществляется с использованием 0,2 М раствора ди-*трет*-бутилциклогексано-18-крауна-6 (ДБЦ18К6) в n -октаноле. Экспериментально показано, что 99,7% стронция, первоначально присутствующего в растворе, может быть извлечено всего лишь за три цикла экстракции. В табл. 2 суммированы результаты исследования влияния γ -радиоллиза на эффективность процесса SREX. При поглощенных дозах, не превосходящих 240 кГр, коэффициент распределения стронция между органической фазой и 3 М HNO_3 заметно не изменяется, однако при более высоких дозах значение D существенно снижается и при ~390 кГр оно уменьшается почти в 3 раза по сравнению с исходной величиной. В то же время данные, полученные для 0,01 М HNO_3 , показывают, что даже при наименьшей исследованной поглощенной дозе излучения происходят радиолитические превращения системы, приводящие почти к троекратному возрастанию коэффициента распределения. Отмечается, что радиоллиз не приводит к ухудшению селективности процесса извлечения стронция.

В связи с отмечавшейся в работах [7, 12, 71, 72] высокой радиационной стойкостью краун-эфиров авторы [95] решили проверить, является ли наблюдаемое изменение коэффициента распределения только лишь следствием радиационной деструкции разбавителя. Для этого был приготовлен 0,2 М раствор ДБЦ18К6 в предварительно облученном (317 кГр) n -октаноле и определены коэффициенты распределения стронция. Измеренные величины D для 0,01 М и 3 М HNO_3 занимают промежуточное положение между значениями, полученными для исходного и облученного раствора, используемого в процессе экстракции. Таким образом, при радиоллизе системы происходит деструкция как разбавителя, так и экстрагента. В отсутствие иных данных, помимо измеренных коэффициентов распределения, невозможно определенно установить характер влияния облучения на экстракционную систему, хотя вероятно предполагать разрыв краун-эфирного кольца и образование углеводородов с меньшей длиной цепи и низкомолекулярных спиртов и альдегидов из n -октанола. Важно отметить, что использованные в экспериментах поглощенные дозы излучения значительно превышают те величины, которые можно ожидать при переработке реальных радиоактивных жидких отходов. Следовательно, радиационно-химические превращения не создают серьезных

препятствий при проведении экстракционного процесса в течение длительного времени.

Сложность радиационно-химического поведения краун-соединений в многокомпонентных двухфазных водно-органических экстракционных системах, применяемых в условиях промышленной переработки радиоактивных материалов, вызывает необходимость глубокого исследования механизмов образования основных продуктов радиолиза экстрагентов на основе более простых систем [96], что может позволить детализировать схему реакций, представленных выше, и другие аналогичные схемы. Поэтому целесообразно рассмотреть в следующих разделах радиолиз индивидуальных краун-соединений, а также их водных и неводных растворов.

III. РАДИОЛИЗ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ

Описание радиационно-химических превращений в различных системах, как правило, принято начинать с рассмотрения первичных процессов радиолиза и принимающих в них участие реакционноспособных промежуточных продуктов. Такими продуктами в жидких полярных средах являются, как показано, сольватированные электроны, различные ионы и свободные радикалы, возбужденные молекулы [24]. Однако сведения о первичных продуктах радиолиза краун-эфиров и их аналогов пока немногочисленны и не позволяют представить детальную картину протекающих первичных процессов.

Образование сольватированных электронов при радиолизе жидких краун-эфиров было обнаружено импульсным методом на примере 12K4 и 15K5 [97, 98]. Оптический спектр e_{solv}^- в 12K4, полученный при импульсном радиолизе чистого краун-эфира, показан на рис. 3. Отнесение пика в интервале длин волн между 1100 и 1500 нм к e_{solv}^- основывается на полном исчезновении этого пика при насыщении раствора акцептором электронов N_2O . Длина волны максимума поглощения сольватированного электрона в 12K4 близка к соответствующей величине в аммиаке (1504 нм) [97].

Для 15K5 при импульсном радиолизе, а также при растворении в нем металлических калия и цезия в оптическом спектре в ближней ИК-области доминирующей является очень широкая полоса поглощения (от 0,8 до 1,8 мкм), которая по аналогии с данными импульсного радиолиза чистого 15K5 отнесена к сольватированному электрону e_{solv}^- .

В спектре растворов калия наблюдается плечо при 0,85 мкм, характерное для аниона K^- . Растворы щелочных металлов в 12K4, напротив, не обнаруживают заметного поглощения, обусловленного сольватированным электроном (рис. 4), вместо этого в спектре проявляется присутствие значительных концентраций анионов щелочного металла. Интересно отметить, что растворы металлов в 15K5 менее стабильны, чем их аналоги в 12K4. Исследования методом импульсного радиолиза показали, что константа скорости реакции первого порядка исчезновения электрона в 15K5 ($\sim 5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$) значительно ниже, чем в 12K4 ($\sim 2,5 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$) [98], т.е. сольватированный электрон является более долгоживущим (или более сильно сольватированным) в жидком 15K5, чем в меньшем ионофоре 12K4 [99].

Радикальные интермедиаты, образующиеся при низкотемпературном γ -радиолизе ряда краун-эфиров и их аналогов с различным размером цикла [100], а также краун-эфиров, имеющих 18-членный макрогетероцикл с различными заместителями [101–103], исследованы методом ЭПР-спектроскопии. Результаты изучения первичных продуктов радиолиза полиэфиров 18K6, ДЦГ18K6 и ДБ18K6 и данные масс-спектрометрии представлены в табл. 3.

Введение заместителей в макроцикл приводит к значительным изменениям в спектрах ЭПР облученных соединений, и наблюдается окрашивание образцов в коричневый цвет. Действие УФ-излучения приводит к обесцвечиванию образцов и исчезновению одной из линий спектра, что позволяет отнести ее к стабилизированным электронам. После «отжига» стабилизированных электронов концентрация парамагнитных частиц не возрастает. При повышении температуры до величин, близких к температурам

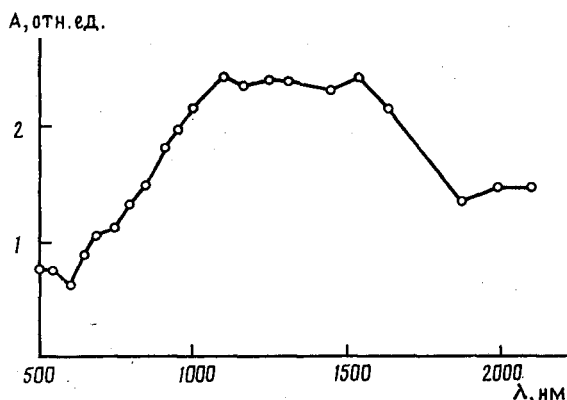


Рис. 3. Оптический спектр сольватированного электрона, полученный при импульсном радиоллизе (0,2 мкс) 12К4 при комнатной температуре [97]

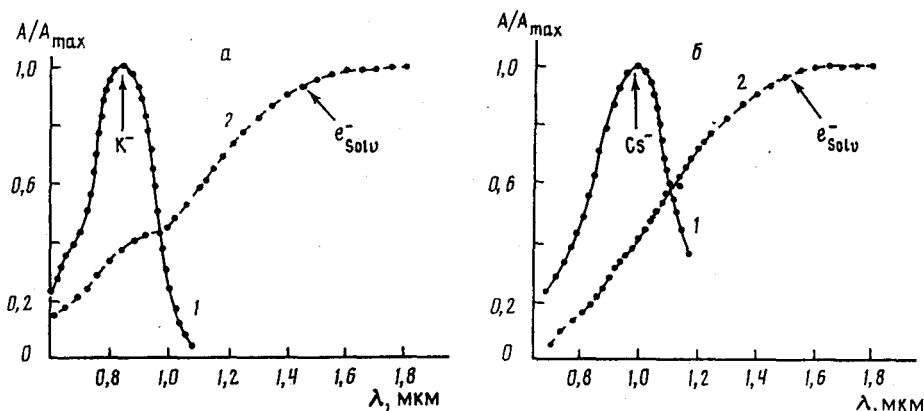


Рис. 4. Спектры оптического поглощения при комнатной температуре металлического калия (а) и цезия (б), растворенных в 12К4 (1) и 15К5 (2) [98]

плавления краун-эфиров, спектры ЭПР исчезают. Появление желтого окрашивания и наличие стабилизированных электронов в облученных 12К4, 15К5, ДЦГ18К6 и их аналогах – тетрагидрофуране (ТГФ) и 1,4-диоксане, наименьшем из семейства циклических олигомеров этиленоксида, наблюдали и в работе [100], где также отмечена нестабильность радикальных интермедиатов при температурах выше 297 К.

Несоответствие радиационно-химических выходов молекулярного водорода и образующихся парамагнитных частиц (табл. 3), а также сложный характер спектров ЭПР облученных краун-эфиров являются следствием одновременного протекания при радиоллизе нескольких первичных процессов, основным из которых является, по мнению авторов [101–103], разрыв макроцикла по связям С–О. Однако авторы [100] считают более вероятным образование в данном случае радикалов, содержащих фрагмент $-\dot{O}-\dot{C}H-CH_2-$, по аналогии с реакциями в диоксане и ТГФ.

Исследование методом ЭПР γ -облученных растворов 1,4-диоксана во фреоновых матрицах позволило сделать заключение о протекании ионно-молекулярной реакции первичного катион-радикала с нейтральной молекулой, приводящей к образованию радикала α -отрыва водорода и протонированной молекулы диоксана [104], а данные [105] показывают, что катион-радикалы ТГФ в основном состоянии, генерированные во фреоновых матрицах, устойчивы к реакциям разрыва цикла, однако в собственной матрице катион-радикалы, обладающие избыточной энергией, способны образовывать радикалы в результате разрыва цикла.

Таблица 3

Радиационно-химические выходы молекулярного водорода и стабилизированных парамагнитных частиц в краун-эфирах (поглощенные дозы 10–180 кГр) [101]

Краун-эфир	$G(H_2)$	$G(R)$		
	$T_{обл} = 77K$	$T_{обл} = 77K$	после УФ-облучения	$T_{обл} = 300K$
18К6	0,3	5,7	5,7	0,8
ДЦГ18К6	0,2	3,3	3,0	0,2
ДБ18К6	0	1,9	1,6	—

В случае моно- и диалкилпроизводных ДБ18К6 предполагается отрыв атома Н от CH_2 -групп макроцикла и алкильных заместителей краун-эфира [102, 103].

С-Центрированный характер радикалов подтверждается результатами их исследования методом спиновых ловушек [106], так как установлена идентичность спектров ЭПР радикальных аддуктов, образовавшихся при захвате спиновой ловушкой радикалов краун-эфиров, генерированных при 77 К, происходящем при нагревании образца и регистрации спектра при комнатной температуре, и спектров радикальных аддуктов, наблюдаемых при облучении при комнатной температуре. Спектры ЭПР радикалов, генерированных и измеренных при 77 К в присутствии спиновой ловушки, соответствуют спектрам чистых краун-эфиров.

Из анализа спектров ЭПР, полученных после облучения краун-эфиров 12К4, 15К5, ДЦГ18К6, а также ТГФ и 1,4-диоксана в присутствии спиновой ловушки, установлено образование спиновых аддуктов с Н-атомами и С-центрированными радикалами, причем для замещенного макроцикла нельзя установить, находится ли радикальный центр на полиэфирном либо циклогексановом кольце. Заметим, что в случае ТГФ наблюдаются два спиновых аддукта, что свидетельствует об образовании как α -, так и β -радикалов [105].

Введение в полиэфирный цикл заместителей, особенно ароматических колец, увеличивает радиационную устойчивость краун-эфиров за счет внутримолекулярного переноса энергии с макроцикла на заместитель [100–103].

Методом ЭПР-спектроскопии исследовано действие γ -излучения на твердые комплексы краун-эфиров с солями металлов [107, 108]. Измерены радиационно-химические выходы радикалов для $MgCl_2 \cdot 18K6$, $CaCl_2 \cdot 18K6$ и $CaCl_2 \cdot 15K5$, равные 3,3; 8,1 и 3,1 радикал/100 эВ соответственно. В облученных образцах $FeCl_3 \cdot 18K6$ и $FeCl_3 \cdot 15K5$ обнаружено присутствие атомарного водорода [108]. Отмечено, что радиационно-химические процессы в молекулярных комплексах краун-эфиров определяются не только природой макроциклического лиганда, но и в значительной мере свойствами катиона металла.

Сопоставление данных табл. 3 по выходам радикалов в облученных при 77 К краун-эфирах с аналогичными величинами, полученными при той же температуре для ряда других органических веществ [109] (табл. 4), не позволяет говорить о какой-либо чрезвычайно высокой радиационной стойкости краун-эфиров, они близки по свойствам простым эфирам и спиртам. Для характеристики радиационной устойчивости соединений (как фактора, влияющего на их практическое использование) весьма существенными являются величины выходов конечных радиолитических продуктов.

В серии работ [7, 9, 79, 101] методами газо-жидкостной хроматографии, УФ- и ЯМР-спектроскопии исследован γ -радиолиз ДБ18К6, ДЦГ18К6 и 18К6 в конденсированной фазе в присутствии и в отсутствие воздуха. При этом не было найдено каких-либо продуктов радиолиза в конденсированной фазе в интервале поглощенных доз до 640 кГр. Масс-спектрометрия газовой фазы облученных краун-эфиров дала возможность обнаружить образование при радиолизе молекулярного водорода и следов этиленоксида (табл. 5), однако значения выходов этих продуктов не были приведены

Таблица 4

Радиационно-химические выходы свободных радикалов в органических соединениях при 77К [109]

Соединение	$G(R)$, радикал/100 эВ
Этанол	4,0
Этиленгликоль	5–6
Диэтиловый эфир	3,7
ТГФ	1,7
Фуран	1,1
Триоксан	1,1
Тетрагидропиран	4
Циклогексан	3,8
Бензол	0,15

Таблица 5

Масс-спектры газозафных продуктов радиолиза ДЦГ18К6 и ДБ18К6 (мощность поглощенной дозы 0,51 Гр/с, доза ~640 кГр) [7]

m/e	Интенсивность пиков, отн. ед.		Предполагаемая структура осколков
	ДБ18К6	ДЦГ18К6	
2	70	1000	H_2^+
15	10	20	CH_3^+
26	10	10	$C_2H_2^+$
28	10	20	$C_2H_4^+, CO^+$
44	60	50	$C_2H_4O^+, CO_2^+$

[7, 9]. Исходя из того, что в результате облучения ДБ18К6 и ДЦГ18К6 соответственно образуется $\sim 7 \cdot 10^{-5}$ и $\sim 8 \cdot 10^{-3}$ моль H_2 на 1 моль краун-эфира [7], с учетом молекулярной массы краун-эфиров и поглощенной дозы ионизирующего излучения (~ 640 кГр) несложно оценить радиационно-химический выход водорода, который составляет $\sim 0,003$ молек./100 эВ для ДБ18К6 и $\sim 0,3$ молек./100 эВ для ДЦГ18К6. В более поздней работе тех же авторов [79] получены значения выхода водорода, равные 0,12 $\sim 0,01$ и $\sim 0,01$ молек./100 эВ соответственно для ДЦГ18К6, ДБ18К6 и ДБ24К8. Верхние пределы разложения составляют $\sim 0,004$ и $\sim 0,2$ молек./100 эВ для ДБ18К6 и ДЦГ18К6 соответственно [7].

В предложенной схеме радиолиза [7, 79] принимается, что этиленоксид в небольшом количестве образуется из циклического полиэфира в результате ионно-молекулярных реакций, причем после отщепления от молекулярного иона краун-эфира фрагмента C_2H_4O раскрытия макроцикла не происходит, а образуется циклическая структура с меньшим размером кольца. Считается, что источником водорода при облучении ДЦГ18К6 являются циклогексильные фрагменты.

Работа [12] также посвящена радиационной стабильности краун-эфиров. Авторы исследовали γ -радиолиз Б15К5, ДБ18К6, ДБ24К8 и дитио-18К6 в присутствии воздуха в интервале температур 293–313 К (интервал поглощенных доз 0,1–1 МГр). Выходы газообразных продуктов радиолиза определяли методом газовой хроматографии, а выходы разложения полиэфиров – методом ПМР-спектроскопии (табл. 6). Авторы [12] указывают, что устойчивость краун-эфиров к γ -излучению можно считать хорошей в интервале доз до 0,2 МГр и приемлемой – до 1 МГр, радиационная стабильность

Таблица 6

Выходы G-продуктов γ -радиолиза краун-эфиров при поглощенной дозе 0,1 МГр [12]

Краун-эфир	Выходы газообразных продуктов			Выход разложения твердого вещества
	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆ /C ₂ H ₄	
Б15К5	0,00145	0,000203	0,000340	0,1428
ДБ18К6	0,00166	0,000267	0,008193	0,4928
ДБ24К8	0,00194	0,000239	0,003506	0,1284
Дитио-18К6	0,00206	0,000273	0,069085	0,6466

Таблица 7

Радиационно-химические выходы продуктов γ -радиолиза полиэфиров при разной температуре (мощность дозы 4 Гр/с, поглощенные дозы 2–15 кГр) [110]

Соединение	Агрегатное состояние	G(H ₂)		G(C ₂ H ₄)	
		290К	300К	290К	300К
1,4-Диоксан	Жидкое	–	1,41	–	0,364
ПЭГ-300	»	1,46	–	0,048	–
ПЭГ-600	Маслообразное	2,06	–	0,043	–
	Жидкое	–	1,51	–	0,026
15К5	»	1,60	1,94	0,081	0,158
18К6	Кристаллическое	2,14	–	0,020	–
	Жидкое	1,62	1,85	0,108	0,163
ДБ18К6	Кристаллическое	0,175	–	0,014	–
ДЦГ18К6	Маслообразное	1,03	–	0,078	–
	Жидкое	0,86	1,18	0,089	0,118

уменьшается в ряду ДБ24К8, Б15К5 > ДБ18К6 > дитио-18К6. Для практического использования в процессах радиохимического разделения рекомендуются краун-эфир, содержащие только кислород в качестве гетероатомов в макроцикле.

Результаты исследований газообразных продуктов γ -радиолиза деаэрированных образцов циклических полиэфиров 15К5, 18К6, ДБ18К6 и ДЦГ18К6, их ациклических аналогов – полиэтиленгликолей (ПЭГ-300 и ПЭГ-600), а также 1,4-диоксана изложены в работе [110]. По данным хроматографического анализа установлено, что основными газообразными продуктами являются водород и этилен (табл. 7), наряду с которыми обнаружено незначительное количество метана ($G = 0,012$ молек./100 эВ для 15К5), следы ацетилена и оксида углерода ($G(\text{CO}) < 0,002$). Низкий выход этилена, образующегося при γ -радиолизе краун-эфиров, а также полигликолей, по сравнению с $G(\text{C}_2\text{H}_4)$ для диоксана, связан с тем, что для молекулы диоксана выше вероятность одновременного разрыва двух связей С–О в одном звене –О–CH₂–CH₂–О–.

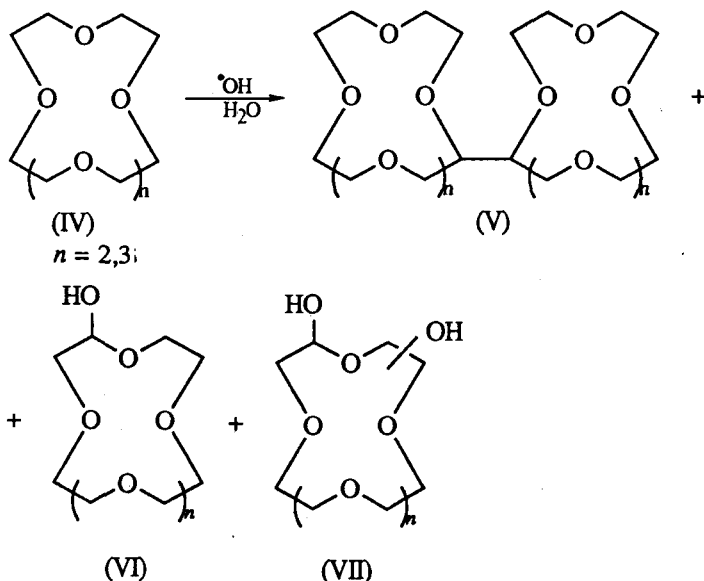
Таким образом, радиационно-химическое поведение краун-эфиров сходно с поведением диоксана и полиэтиленгликолей, а с точки зрения радиационной устойчивости макроциклические полиэфиры принципиально не отличаются от своих ациклических аналогов, а также от 1,4-диоксана, который, в свою очередь, в этом отношении в 1,5–2 раза более стабилен, чем, например, диэтиловый эфир [109].

IV. РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В РАСТВОРАХ КРАУН-СОЕДИНЕНИЙ

1. Радиоллиз краун-эфиров в водных растворах

Водные растворы краун-эфиров являлись объектами исследований методом импульсного радиоллиза [111—114]. Изучение взаимодействия 18К6 (а также его комплексов с перхлоратами щелочных металлов) и ДЦГ18К6 с первичными продуктами радиоллиза воды показало, что краун-эфиры обладают высокой реакционной способностью в отношении атомов водорода и радикалов OH и O^\cdot и существенно более низкой в отношении гидратированных электронов (табл. 8). Авторами [111, 113] найдено, что при pH 6,5–6,7 радиационно-химический выход водорода равен 0,9 молек./100 эВ как для 18К6, так и для ДЦГ18К6, т.е. близок сумме $G_{\text{H}} + G_{\text{H}_2} = 1,0$ при радиоллизе чистой воды. В кислых растворах (pH 1,0) выход водорода $G(\text{H}_2) = 3,8$ молек./100 эВ для 18К6 и 3,0 молек./100 эВ для ДЦГ18К6, т.е. близок сумме выходов $G_{\text{H}} + G_{\text{H}_2} + G_{\text{e}_{\text{aq}}} = 4,1$. На этом основании сделан вывод о том, что атомы водорода взаимодействуют с краун-эфирами в реакции дегидрирования.

Из идентичности оптических спектров поглощения короткоживущих продуктов ($\lambda_{\text{max}} = 260$ нм) в кислых, а также в нейтральных и щелочных растворах краун-эфиров следует, что атомы Н, радикалы OH и ион-радикалы O^\cdot дегидрируют молекулу полиэфиров с образованием одного и того же радикала. При этом на основании данных ЭПР-спектроскопии авторы [111, 113] утверждают, что как при радиоллизе водных растворов 18К6, так и в случае ДЦГ18К6 радикальный центр локализован на углеродном атоме полиэфирного цикла $-\text{O}-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{O}-$, а циклогексильные группы в ДЦГ18К6 в заметной степени не затрагиваются. Такой механизм находит подтверждение и при изучении дегидродимеризации краун-эфиров в водном растворе в присутствии пероксида водорода и сульфата железа(II) [117]:



Помимо продуктов димеризации (V) из реакционной смеси были выделены гидроксилзамещенные краун-эфиры (VI) и (VII), образование которых возможно в результате рекомбинации соответствующих радикалов. Соединения (V)–(VII) представляют собой бесцветные маслообразные вещества, состав и строение которых подтверждены данными элементного анализа, ПМР и масс-спектроскопии [117].

Было установлено [111, 114], что при импульсном радиоллизе растворов комплексов перхлоратов щелочных металлов с 18К6 также возникает поглощение с $\lambda_{\text{max}} \sim 260$ нм. Присутствие иона калия увеличивает константу скорости реакции радикала OH с

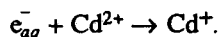
Кинетические характеристики продуктов взаимодействия некоторых краун-соединений, простых эфиров и кислородсодержащих гетероциклов с первичными продуктами радиолиза воды

Реакция	Среда	Константа скорости, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	Константа скорости рекомбинации краун-радикалов, 2k, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	Ссылки
18K6 + e _{aq} ⁻	pH 6,7	4·10 ⁶	—	[111]
18K6 + OH	pH 6,7, насыщ. N ₂ O	6,0·10 ⁹	4,0·10 ⁸	[111]
18K6 + H	pH 1,2	1,9·10 ⁸	5,0·10 ⁸	[111]
18K6 + O ⁻	pH 13,3, насыщ. N ₂ O	5,0·10 ⁹	1,0·10 ⁹	[111]
KClO ₄ ·18K6 + e _{aq} ⁻	pH 6,6	< 10 ⁶	—	[111]
KClO ₄ ·18K6 + OH	pH 6,6, насыщ. N ₂ O	1,0·10 ¹⁰	5,0·10 ⁸	[111]
KClO ₄ ·18K6 + H	pH 1,2	5,4·10 ⁷	5,0·10 ⁸	[111]
KClO ₄ ·18K6 + O ⁻	pH 13,6, насыщ. N ₂ O	9,2·10 ⁹	8,0·10 ⁸	[111]
NaClO ₄ ·18K6 + OH	—	1,6·10 ¹⁰	—	[114]
NaClO ₄ ·18K6 + H	—	2,5·10 ⁸	—	[114]
RbClO ₄ ·18K6 + OH	—	8,9·10 ⁹	—	[114]
RbClO ₄ ·18K6 + H	—	7,9·10 ⁷	—	[114]
ДЦГ18K6 + e _{aq} ⁻	pH 6,5	5,0·10 ⁶	—	[113]
ДЦГ18K6 + OH	pH 6,5, насыщ. N ₂ O	1,0·10 ¹⁰	5,0·10 ⁸	[113]
ДЦГ18K6 + H	pH 1,0	9,0·10 ⁷	2,9·10 ⁹	[113]
ДЦГ18K6 + O ⁻	pH 13,5, насыщ. N ₂ O	3,0·10 ⁹	3,6·10 ⁸	[113]
K[2.2.1] + OH	Насыщ. N ₂ O	5,2·10 ⁹	—	[115]
K[2.2.2] + OH	»	6,0·10 ⁹	—	[115]
Cd(ClO ₄) ₂ ·K[2.2.1] + e _{aq} ⁻	—	1,0·10 ¹⁰	—	[115]
Cd(ClO ₄) ₂ ·K[2.2.2] + e _{aq} ⁻	—	7,7·10 ⁸	—	[115]
Этиловый эфир + e _{aq} ⁻	—	< 10 ⁷	—	[116]
Этиловый эфир + OH	pH 1,2–7	2,6·10 ⁹	—	[116]
Этиловый эфир + H	pH 1	4,7·10 ⁷	—	[116]
Диоксан + OH	pH 2–9	2,2·10 ⁹	—	[116]
Диоксан + H	pH 1	1,3·10 ⁷	—	[116]
ТГФ + OH	pH 9	2,7·10 ⁹	—	[116]
ТГФ + H	pH 1	7,8·10 ⁷	—	[116]
1,2-Дизтоксизтан + OH	pH 9	2,2·10 ⁹	—	[116]

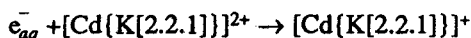
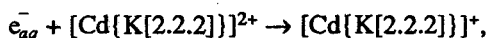
краун-эфиром и, напротив, снижает константу скорости реакции атома H (табл. 8). Исчезновение краун-радикалов подчиняется кинетическому уравнению реакции второго порядка (величины 2k см. в табл. 8). Таким образом, присутствие иона щелочного металла не влияет на механизм взаимодействия радикалов OH и H с макроциклическим лигандом, и в результате реакции возникают аналогичные краун-радикалы. В то же время природа катиона, связанного в комплекс, влияет на реакционную способность краун-эфира. Из данных табл. 8 следует, что константы скорости взаимодействия с радикалом OH уменьшаются от натрия к рубидию. Вероятно, такое изменение связано со снижением энергии C–H-связи в комплексе краун-эфира с металлом вследствие поляризации связей C–O, которая тем сильнее, чем меньше ионный радиус металла.

Восстановление гидратированным электроном комплексов кадмия(II) с криптанами [2.2.1] и [2.2.2] (K[2.2.1] и K[2.2.2]) изучено с помощью импульсного радиолиза в

работе [115]. Исследование взаимодействия первичных продуктов радиолиза воды с криптандами показало, что имеют место реакции радикала ОН (с отрывом атома водорода от связи С–Н криптанда), которые практически контролируются диффузией (см. табл. 8), в то время как реакции гидратированного электрона с К[2.2.1] и К[2.2.2] не обнаружены. Гидратированный электрон реагирует с ионом кадмия по реакции

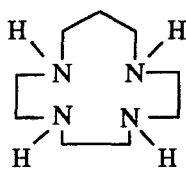


Константа скорости этой реакции для водного раствора $Cd(ClO_4)_2$, экстраполированная к нулевой ионной силе, $k_{\psi=0} = 4,8 \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. В растворах перхлората кадмия(II) в присутствии избытка криптанда исчезновение гидратированных электронов по реакциям

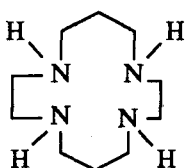


описывается кинетическим уравнением псевдопервого порядка; константы скорости реакций приведены в табл. 8. Значительное различие реакционной способности криптатов кадмия по отношению к e_{aq}^- связывается авторами [115] с кристаллографическими ионными радиусами, размерами полости криптанда и константами устойчивости соответствующих криптатов.

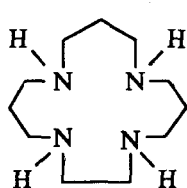
В табл. 9 приведены кинетические характеристики некоторых окислительно-восстановительных реакций с участием первичных продуктов радиолиза воды, полученные при импульсном радиолизе растворов комплексов марганца(III) и никеля(II) с цикломом (L^2) и другими азотсодержащими аналогами краун-эфиров.



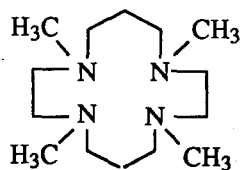
(L^1)



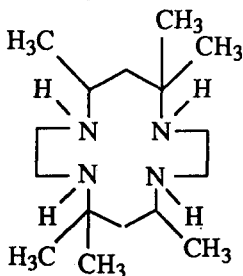
(L^2)



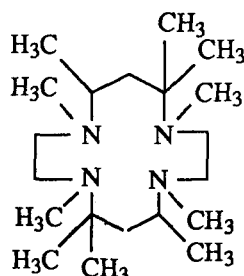
(L^3)



(L^4)



(L^5)



(L^6)

Облучение водных растворов 18К6 до больших поглощенных доз (0,25 МГр) не приводит к образованию нерастворимых продуктов [113]. По данным химического анализа остатка после удаления воды и ИК-спектроскопии установлено образование соединений, содержащих альдегидную группу, с радиационно-химическим выходом $G = 0,4$. Суммарный выход разложения 18К6 составляет 0,6 молек./100 эВ. В водных растворах ДЦГ18К6, начиная с дозы ~5 кГр, образуется осадок бледно-желтого цвета, содержащий соединения с альдегидной группой и нерастворимый в обычных

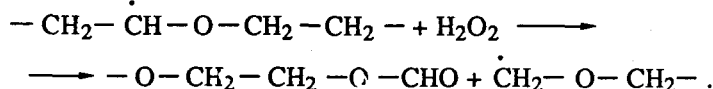
Константы скорости реакций комплексов с тетраазамакроциклическими лигандами с первичными продуктами радиолиза воды в водных растворах

Реакция	Среда	Константа скорости, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	Ссылки
$[\text{Mn}(\text{L}^2)\text{Cl}_2]^+ + \text{OH}$	Насыщ. N_2O	$5,2 \cdot 10^9$ ($125 \cdot 10^3$)*	[118]
$[\text{Mn}(\text{meso-L}^5)\text{Cl}_2]^+ + \text{OH}$	»	$3,1 \cdot 10^9$ ($5,0 \cdot 10^3$)*	[118]
$[\text{Mn}(\text{rac-L}^5)\text{Cl}_2]^+ + \text{OH}$	»	$1,9 \cdot 10^9$ ($9,0 \cdot 10^3$)*	[118]
$\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{ClO}_4)_2 + \text{OH}$	pH 3,3, насыщ. N_2O	$3,5 \cdot 10^9$	[119]
$\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{ClO}_4)_2 + e_{aq}^-$	pH 6,0, насыщ. Ag	$3,3 \cdot 10^{10}$	[120]
$\text{Ni}(\text{L}^2)(\text{ClO}_4)_2 + e_{aq}^-$	»	$3,8 \cdot 10^{10}$	[121]
$\text{Ni}(\text{L}^3)(\text{ClO}_4)_2 + \text{OH}$	pH 3,3, насыщ. N_2O	$4,0 \cdot 10^9$	[119]
$\text{Ni}(\text{L}^3)(\text{ClO}_4)_2 + e_{aq}^-$	pH 5,5, насыщ. Ag	$1,2 \cdot 10^{10}$	[120]
$\text{Ni}(\text{L}^4)(\text{ClO}_4)_2 + e_{aq}^-$	pH 6,0, насыщ. Ag	$1,2 \cdot 10^{10}$	[121]
$\text{Ni}(\text{meso-L}^5)(\text{ClO}_4)_2 + e_{aq}^-$	pH 6–10, насыщ. Ag	$5,6 \cdot 10^{10}$	[122]
$\text{Ni}(\text{meso-L}^5)(\text{ClO}_4)_2 + \text{H}$	pH 1,0, насыщ. Ag	$3,2 \cdot 10^8$	[122]
$\text{Ni}(\text{meso-L}^6)(\text{ClO}_4)_2 + e_{aq}^-$	pH 6,0, насыщ. Ag	$8,7 \cdot 10^{10}$	[121, 123]**

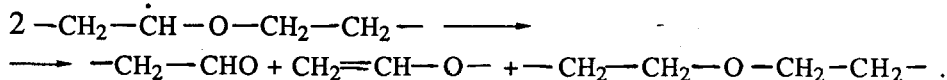
*В скобках приведены величины констант скорости реакции (k , с⁻¹) распада образовавшихся комплексов марганца(IV), конечным продуктом которого является оксид марганца(IV) [118].

**В работе [124] приведены спектральные характеристики комплекса $[\text{Ni}(\text{L}^6)]^+$, полученного при γ -облучении раствора $\text{Ni}(\text{L}^6)(\text{ClO}_4)_2$, насыщенного гелием при pH 7,6, доза ~0,5 кГр.

органических растворителях. Суммарный выход разложения для ДЦГ18К6 равен 0,9 молек./100 эВ. Поскольку на стадии взаимодействия первичных продуктов радиолиза воды с краун-эфирами не происходит распада циклической структуры, авторы [113, 114] предположили, что образование альдегидов происходит во вторичных реакциях. Вероятно, альдегиды образуются, в основном, в результате взаимодействия краун-эфира с пероксидом водорода



Другим возможным путем является реакция диспропорционирования радикалов

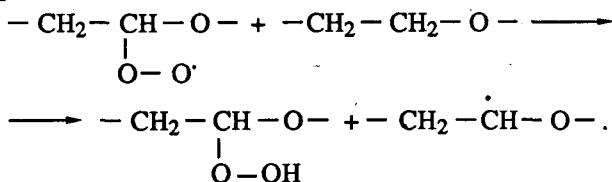


Осадок при облучении растворов ДЦГ18К6 может появляться в результате образования альдегидов, а также вследствие димеризации радикалов [113].

Отметим, что при действии излучения на полиэтиленгликоли – высокомолекулярные линейные аналоги краун-эфиров – в водных растворах в отсутствие растворенного кислорода происходит гелеобразование, причем радиационно-химический выход сшивания равен 0,27 в 0,5%-ном растворе, а отношение выхода сшивания к выходу деструкции полиэфирной цепи в нейтральной среде составляет 4:1 [125]. В кислых растворах доминирует деструкция. Образующийся при радиолизе 2%-ного раствора полиэтиленгликоля в D_2O водород представлен в основном в виде HD

($G = 0,59$ молек./100 эВ), тогда как $G(H_2) = 0,05$ молек./100 эВ, что в пересчете на дозу, поглощенную растворенным веществом, дает величину $G(H_2) \sim 2,5$ молек./100 эВ, которая согласуется с данными [110] по полиэтиленгликолям (см. табл. 7).

В присутствии кислорода происходит цепная деструкция полиэтиленгликолей. Реакционноспособные продукты радиолиза растворителя (H, OH) отрывают водород из α -положения эфирного звена, и кислород присоединяется к возникшему таким образом макрорадикалу, давая пероксидный радикал. Реакцией, ведущей цепь, является взаимодействие пероксидного радикала с исходными молекулами с образованием гидропероксида:



Распад гидропероксида и рекомбинация пероксидных радикалов дают алкоксильные радикалы $\text{---CH}_2\text{---CH---O---}$, которые быстро распадаются с разрушением молекуляр-



ного остова [125, 126].

Рассмотренные радиационно-химические превращения макроциклических полиэфиров можно сравнить с поведением в 0,1 М водных растворах таких гетероциклических соединений, как 1,3-диоксоланы, 1,3- и 1,4-диоксаны и др. [127]. Основными продуктами радиолиза этих соединений являются этилен, оксид (или диоксид) углерода, альдегиды. Радикалы, образующиеся преимущественно за счет разрыва связи C-H в α -положении относительно гетероатома при действии радикальных частиц H и OH на пяти- и шестичленные кислородсодержащие гетероциклы, могут перегруппировываться в линейные радикалы при расщеплении цикла. Однако среди продуктов радиолиза диоксанов имеются вещества, образование которых нельзя объяснить протеканием указанных процессов. Распад исходных радикальных частиц диоксанов может протекать, как и в случае 1,3-диоксоланов, по согласованному механизму (с одновременным разрывом двух связей), в результате чего образуются продукты деструкции. Реализация данного процесса при радиолизе 1,4-диоксана приводит к образованию ацетальдегида ($G = 0,03$ молек./100 эВ). Другими продуктами радиолиза этого соединения являются этилен и CO, причем в 0,1 М водном растворе $G(C_2H_4) = 0,07$, а $G(CO) = 0,0014$ молек./100 эВ [127]. Радиационно-химические выходы этилена и оксида углерода соответственно на один или два порядка превышают те величины, которые следовало ожидать в случае образования данных соединений за счет прямого действия γ -излучения на растворенный 1,4-диоксан (расчет проведен с использованием значений G для чистого диоксана, представленных в работе [110]). Таким образом, радиационно-химическая деструкция циклических и макроциклических эфиров в водных растворах связана с косвенным действием ионизирующего излучения.

2. Радиолиз растворов краун-соединений в ароматических углеводородах

Наряду с рассмотренными в гл. II системами на основе хлорорганических растворителей значительное число исследований, касающихся радиационно-химических превращений в неводных растворах краун-соединений, посвящено радиолизу их растворов в аренах. Ароматические углеводороды являются гораздо более радиационностойкими по сравнению с алифатическими соединениями, и растворы ДЦГ18К6 и других краун-эфиров в толуоле и бензоле могут использоваться для эффективного экстракционного выделения из азотнокислых водных растворов таких радиоактивных элементов, как U(VI) и Pu(IV) [128].

Радиационно-химические выходы газообразных продуктов γ -радиолиза бензольных растворов краун-эфиров

Краун-эфир	Концентрация, моль/л	G, молек./100 эВ				Ссылки
		H ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	CH ₄	
–	0	0,038	0,016	–	–	[129]
18K6	0,05	0,046	0,013	0,0010	0,00015	[129]
18K6	0,1*	0,009	–	0,005**	0,002	[130]
18K6	0,05	0,064***	–	0,0020***	0,00018***	–
ДББ18K6	0,05	0,045	0,014	0,0027	0,0058	[129]

*Раствор краун-эфира в C₆D₆, облучение в присутствии воздуха.

**Приведена сумма G(C₂H₄) и G(C₂H₆).

***Рассчитано с учетом прямого действия излучения на растворенное вещество при использовании соответствующих значений G для 18K6 в жидком состоянии из работы [110].

В табл. 10 приведены данные, характеризующие радиолитическое образование газообразных продуктов в бензольных растворах краун-эфиров. Присутствие краун-эфиров незначительно влияет на газовыделение, обусловленное радиолизом растворителя; повышение радиационно-химического выхода водорода и появление этилена и метана связано в данном случае с прямым действием ионизирующего излучения на растворенное вещество. Подтверждением этому служат результаты исследования γ -радиолиза раствора 18K6 в полностью дейтерированном бензоле [130], а также расчетные величины G, представленные в табл. 10. Наличие *трет*-бутильных заместителей в молекуле 4,4'(5')-ди-*трет*-бутилдibenзо-18-крауна-6 (ДББ18K6) обуславливает более высокие выходы этилена и метана – продуктов деградации полиэфира – в бензольном растворе ДББ18K6 по сравнению с 18K6 [129]. Выход радиационно-химического разложения 18K6 при γ -облучении его раствора в C₆D₆ (исходная концентрация 0,435 М) составляет ~1,25 молек./100 эВ [130], что соответствует распаду около 15% соединения при поглощенной дозе 1 МГр.

Таким образом, с точки зрения процессов газовой выделенности, а также деградации краун-эфиров, растворенных в бензоле, макроциклические полиэфиры являются весьма радиационноустойчивыми соединениями при поглощенных дозах, не превышающих 200 кГр, и могут использоваться для ряда радиохимических процессов разделения в качестве селективных экстрагентов.

Другим процессом, обусловленным радиолизом и вызывающим ухудшение экстракционно-технологических характеристик системы, является образование высококипящих продуктов. Исследования образования димерных продуктов радиолиза ароматических углеводородов в присутствии различных краун-эфиров показали [8, 131], что краун-соединения не вызывают дополнительного превращения матрицы по этому каналу, а напротив, в большинстве случаев как бы защищают растворитель от воздействия излучения. Примеры снижения выхода дифенила и фенилциклогексадиенов – основных продуктов радиолиза бензола – в присутствии краун-соединений приведены в табл. 11. Этот эффект краун-эфиров согласуется с моделью образования высококипящих продуктов по механизму катионной полимеризации (включающему присоединение первичных катион-радикалов арена к нейтральным молекулам) [30, 31].

Учитывая сильные протонноакцепторные свойства краун-эфиров [133, 134], можно ожидать, что будет протекать реакция переноса протона от молекулярного иона арена к молекуле полиэфира. Введение бензольных колец в молекулу полиэфира снижает ее сродство к протону [133], поэтому влияние дибензозамещенных краун-эфиров на выход димерных продуктов значительно слабее, чем, например, 18K6. Криптант, напротив, действует более эффективно, чем краун-эфиры, поскольку является более сильным протонносоглатвующим агентом.

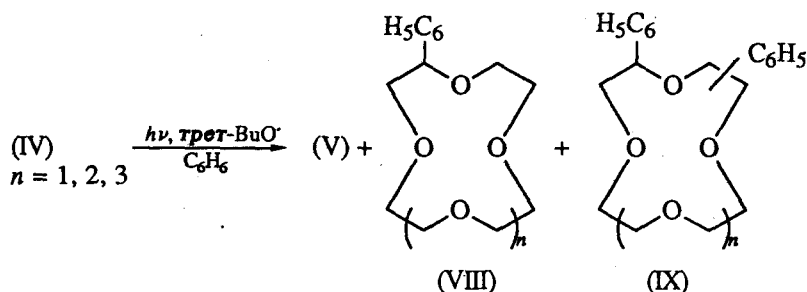
Влияние краун-соединений и их комплексов на образование димерных продуктов γ -радиолиза бензола

Добавки	Концентрация краун-соединения, моль/л	Выход продуктов G, молек./100 эВ		Ссылки
		дифенил	фенилциклогексациены	
	0	0,120	0,050	[131]
15K5	0,01	0,096	0,052	[131]
	0,1	0,090	0,054	[131]
	0,05	0,080	0,045	[31]
18K6	0,1	0,069	0,037	[31]
	0,0001	0,097	0,050	[131]
ДБ18K6	0,001	0,101	0,052	[131]
	0,01	0,091	0,042	[131]
ДЦГ18K6	0,1	0,089	0,042	[131]
	0,05	0,091	0,048	[29]
ДББ18K6	0,075	0,072	0,032	[132]
	0,01	0,106	0,057	[131]
ДБ24K8	0,05	0,072	0,044	[131]
	0,05	0,060	0,043	[31]
K[2.2.2]	0,05*	0,096	0,000	[31]
18K6 + K	0,1*	0,088	0,000	[31]
	0,1*	0,134	0,000	[132]
18K6 + KOH	0,1*	0,201	0,000	[132]
18K6 + KO ₂	0,05*	0,035	0,000	[31]
K[2.2.2] + K	0,1*	0,118	0,051	[32]
ДЦГ18K6 + KBr	0,1*	0,115	0,038	[32]
ДЦГ18K6 + KI	0,1*	0,141	0,000	[32]
ДЦГ18K6 + KOH	0,05**	0,218	0,000	[29]
ДББ18K6 + KMnO ₄	0,05*	0,090	0,051	[132]

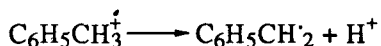
*Насыщенный раствор неорганического компонента.

**Концентрация KMnO₄ – 0,013 моль/л.

Заметим, что фенильные радикалы, хотя и образуются в результате депротонирования катион-радикала бензола, могут далее реагировать с краун-эфиром, не приводя к дифенилу и фенилциклогексациенам. Так, снижение выхода димеров при радиолизе бензольных растворов 1,4-диоксана авторы работы [135] объясняют взаимодействием фенильных радикалов с молекулами растворенного вещества, приводящим к α -отрыву атома водорода. При изучении дегидродимеризации 12K4, 15K5 и 18K6 в бензоле в присутствии *трет*-бутилпероксида, распад которого инициирован фотохимически, помимо ожидаемых продуктов димеризации (V) были выделены и охарактеризованы фенилзамещенные краун-эфиры (VIII), (IX), образовавшиеся при рекомбинации соответствующих радикалов [117]:



Аналогичные процессы протекают при радиолизе толуола в присутствии краун-эфиров. Поскольку для катион-радикалов толуола в жидкой фазе весьма существенной является реакция депротонирования

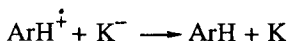


а образовавшиеся бензильные радикалы менее реакционноспособны, чем фенильные, и гибнут преимущественно в результате рекомбинации, то в присутствии 18К6 происходит некоторое возрастание выхода димерных продуктов радиолиза. В случае растворителя ДБ24К8 выход дибензила несколько снижается, хотя общий выход димеров остается неизменным [131].

Иной аспект использования краун-соединений в радиационно-химических исследованиях связан с попытками воздействия на процессы радиолиза жидких матриц ароматических углеводородов [29–32, 132, 136–138], базирующимися на предположении, что электронодонорные агенты, содержащиеся в растворе, должны уменьшать вероятность образования продуктов радиолиза, в то время как электроноакцепторные (т.е. обладающие окислительными свойствами) – способствовать радиолизу. Уникальные свойства краун-эфиров, позволяющие сольбилизовать неорганические вещества различной природы в органических (в том числе и углеводородных) растворителях, представляют для этого весьма широкие возможности.

Например, в результате растворения металлического калия в аренах, содержащих краун-эфир или криптанд, образуются системы с гомогенным распределением электронодонорных частиц, а именно анионов K^- или электронов, присутствующих в виде краун-разделенных пар $[\text{K}^+, \text{L}]\text{K}^-$ или $[\text{K}^+, \text{L}]\text{e}_{\text{sol}}^-$, где L – макроциклический лиганд. При

облучении таких бензольных растворов выход дифенила весьма низок, а фенилциклогексадиены не образуются совсем (см. табл. 11). В системе толуол – 18К6 – калий также существенно понижается выход дибензила, а бензилметилциклогексадиены обнаруживаются лишь в следовых количествах. Ингибирование образования димерных продуктов при радиолизе ароматических углеводородов, вызванное процессом передачи заряда (переноса электрона к материнскому катион-радикалу)



протекает, вероятно, весьма эффективно благодаря тому, что в качестве реагента с низким потенциалом ионизации (восстановителя) выступает не просто нейтральная молекула растворенного вещества, а активная слабосольватированная электронодонорная частица, имеющая отрицательный заряд [31].

Сольбилизованные краун-эфирами гидроксид и галогениды калия, не проявляющие ярко выраженных восстановительных либо окислительных свойств, не приводят к столь значительному ингибированию образования димеров [136, 137], а добавки с окислительными свойствами вызывают противоположный эффект. Так, присутствие KMnO_4 подавляет образование фенилциклогексадиенов, однако значительно (на 80%) увеличивает выход дифенила [29, 138]. Электроны, возникающие в первичных актах радиолиза, взаимодействуют с добавками такого типа, превращаясь в химически более инертные частицы и увеличивая тем самым время жизни катион-радикалов бензола и, соответственно, вероятность протекания ионно-молекулярных реакций. Отсутствие фенилциклогексадиенов обусловлено полным окислением их предшественников до дифенила перманганат-ионами.

Сочетание добавок разного типа, например краун-эфиров и спиновых ловушек [139] или краун-эфиров и ацетилацетонатов переходных металлов [140, 141], при радиолизе ароматических углеводородов может служить весьма эффективным инструментом для исследования механизма образования продуктов. Изучение последних систем имеет самостоятельное значение, поскольку комбинация компонентов краун-эфир–β-дикетон–разбавитель встречается в реальных экстракционных системах, используемых для выделения радионуклидов [59, 142].

1. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применения. М.: Мир, 1986. 363 с.
2. Богатский А.Е., Лукьяненко Н.Г., Кириченко Т.И. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1985. Т. 30. С. 487.
3. Вебер Э., Фегтле Ф., Хильгенфельд Р. и др. Химия комплексов "гость-хозяин". Синтез, структуры и применения / Под ред. Ф. Фегтле, Э. Вебера. М.: Мир, 1988. 511 с.
4. Шестакова И.П., Дарда Л.В., Иванов О.В. // III Всесоюз. конф. по химии и биохимии макроциклических соединений: Тез. докл. Иваново, 1988. Ч. 2. С. 314.
5. Quici S., Anelli P.L. // Chim. Oggi. 1989. V. 7. P. 49; цит. по С.А. V. 112. 178720 d.
6. Крон Т.Е., Цветков Е.Н. // Успехи химии. 1990. Т. 59. С. 483.
7. Мясоедова Т.Г., Пономарев А.В., Загорец П.А., Филиппов Е.А. // Химия высоких энергий. 1984. Т.18. С. 110.
8. Махлярчук В.В., Затонский С.В., Михайленко И.Е., Сараева В.В. // Всесоюз. конф. по теорет. и прикл. радиационной химии: Тез. докл. М.: Наука, 1984. С. 233.
9. Мясоедова Т.Г., Якобников М.Ю., Филиппов Е.А. // Там же. С. 259.
10. Поволоцкая О.С., Затонский С.В. // Там же. С. 297.
11. Еришов Б.Г., Селиверстов А.Ф. // II Всесоюз. конф. по химии макроциклов: Тез. докл. и сообщ. Одесса, 1984. С. 157.
12. Langrock E.J., Langguth H., Plisch B. // ZFI-Mitt. 1984. N 98. S. 548.
13. Николотова З.И. Экстракция нейтральными органическими соединениями. Актиноиды: Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1987. 280 с.
14. Pedersen C.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 7017.
15. Педерсен К.Д., Френсдорф Х.К. // Успехи химии. 1973. Т. 42. С. 492.
16. Цивадзе А.Ю., Варнек А.А., Хуторский В.Е. Координационные соединения металлов с краун-лигандами. М.: Наука, 1991. 397 с.
17. Демлов Э., Демлов З. Межфазный катализ. М.: Мир, 1987. 485 с.
18. Лукьяненко Н.Г., Богатский А.В., Кириченко Т.И. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1985. Т. 30. С. 571.
19. Liotta C.L. // The Chemistry of Ethers, Crown Ethers, Hydroxyl Groups and their Sulphur Analogues / Ed. S. Patai. N.Y.: Wiley, 1980. Part 1. P. 157.
20. Kaempf B., Raynal S., Collet A. et al. // Angew. Chem. 1974. B. 86. S. 670.
21. Komarynsky M.A., Weissman S.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 1589.
22. Neison G.V., von Zelewsky A. // Ibid. 1975. V. 97. P. 6279.
23. Schmid G. // Chem. Lab. und Betr. 1976. B. 27. S. 121.
24. Пикаев А.К. // Химия высоких энергий. 1976. Т. 10. С. 107.
25. Sam D.J., Simmons H.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 4024.
26. Lee D.G. The Oxidation of Organic Compounds by Permanganate Ion and Hexavalent Chromium. La Salle (Ill): Open Court, 1980. 174 p.
27. Lee D.G., Karaman H. // Can. J. Chem. 1982. V. 60. P. 2456.
28. Holba V., Muchová J. // React. Kinet. and Catal. Lett. 1986. V. 32. P. 365.
29. Махлярчук В.В., Затонский С.В., Михайленко И.Е., Сараева В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1987. Т. 30. N 4. С. 26.
30. Махлярчук В.В., Затонский С.В., Сараева В.В. // Эффективное воздействие радиации на органические реакции: Сб. науч. тр. / НИФХИ. М.: НИИТЭХИМ, 1989. С. 62.
31. Махлярчук В.В., Затонский С.В. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 313. С. 1468.
32. Затонский С.В., Махлярчук В.В. // Всесоюз. совещ. "Механизмы реакций нуклеофильного замещения и присоединения": Тез. докл. 1991. Донецк, 1990. С. 142.
33. Ласкорин Б.Н.; Якишин В.В. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1985. Т. 30. С. 579.
34. Gloe K., Mühl P., Kholkin A.I. et al. // Isotopenpraxis. 1982. B. 18. S. 170.
35. McDowell W.J. // Separ. Sci. and Technol. 1988. V. 23. P. 1251.
36. Землянухин В.И., Ильенко Е.И., Кондратьев А.Н. и др. Радиохимическая переработка ядерного топлива АЭС. М.: Энергоатомиздат, 1989. 280 с.
37. Егоров Г.Ф. Радиационная химия экстракционных систем. М.: Энергоатомиздат, 1986. 208 с.
38. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. М.: Наука, 1987. 448 с.

39. Pikaev A.K., Kabakchi S.A., Egorov G.F. // Radiat. Phys. Chem. 1988. V. 31. P. 789.
40. Vaňura P. // Chem. Listy. 1990. V. 84. P. 141.
41. Михеев Н.Б., Каменская А.Н. // Радиохимия. 1989. Т. 31. С. 95.
42. Кулюхин С.А., Каменская А.Н., Михеев Н.Б., Ауэрман Л.Н. // Там же. 1991. Т. 33. С. 10.
43. Якишин В.В., Филиппов Е.А., Белов В.А. и др. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 241. С. 159.
44. Розен А.М., Николотова З.И., Карташева Н.И. и др. // Там же. 1982. Т. 263. С. 1165.
45. Розен А.М. // Радиохимия. 1984. Т. 26. С. 346.
46. Якишин В.В., Каралова З.К. // Современные методы разделения и определения радиоактивных элементов / Под ред. Б.Ф. Мясоедова, А.В. Давыдова. М.: Наука, 1989. С. 104.
47. Godbole A.G., Thakur N.V., Rajendra Swapur, Patil S.K. // J. Radioanal. and Nucl. Chem.: Lett. 1987. V. 108. P. 89.
48. Jonezawa C., Choppin G.R. // J. Radioanal. and Nucl. Chem.: Art. 1989. V. 134. P. 233.
49. Cao Wenqi, Luo Wenzong // Yuanzineng Kexue Jishu. 1987. V. 21. P. 456; цит. по С.А. 1988. V. 108. 211275с.
50. Nair G.M., Prabhu D.R. // J. Radioanal. and Nucl. Chem.: Art. 1988. V. 121. P. 83.
51. Mohapatra P.K., Manchanda V.K. // Symp. Radiochem. and Radiat. Chem., Nagpur, 5–8 Febr. 1990; Prepr. Bombay, 1990. P. AL-05-1.
52. Mohapatra P.K., Manchanda V.K. // Radiochim. acta. 1991. V. 55. P. 193.
53. Mathur J.N., Khopkar P.K. // Solvent Extr. and Ion Exch. 1988. V. 6. P. 111.
54. Deorkar N.V., Khopkar S.M. // J. Radioanal. and Nucl. Chem.: Art. 1989. V. 134. P. 437.
55. Shukla J.P., Lohithakshan K.V. // Chem. Scr. 1989. V. 29. P. 341.
56. Foos J., Epherre P., Guy A. et al. Пат. 347315 Европа // С.А. 1990. V. 112. 242036q.
57. Lemaire M., Guy A., Chomel R., Foos J. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1991. No. 17. P. 1152.
58. Le Tuong Minh, Lengyel T. // J. Radioanal. and Nucl. Chem.: Lett. 1988. V. 128. P. 417.
59. Le Tuong Minh, Lengyel T. // Ibid. 1989. V. 136. P. 363.
60. Jin Jiannan, Jin Shushan, Zhang Chuyuan et al. // Sichuan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban. 1987. V. 24. P. 444; цит. по С.А. 1988. V. 108. 211273с.
61. Al-Janabi M.A.A., Kadem A.H.M. // Appl. Radiat. Isot. 1990. V. 41. P. 787.
62. McDowell W.J., Arndsten B.A., Case G.N. // Solvent Extr. and Ion Exch. 1989. V. 7. P. 377.
63. Blasius E., Nilles K.-H. // Radiochim. acta. 1984. V. 35. P. 173.
64. Blasius E., Nilles K.-H. // Ibid. 1984. V. 36. P. 207.
65. Gerow I.H., Davis M.W., Jr. // Separ. Sci. and Technol. 1979. V. 14. P. 395.
66. Gerow I.H., Smith J.E., Davis M.W., Jr. // Ibid. 1981. V. 16. P. 519.
67. Blasius E., Klein W., Schön U. // J. Radioanal. and Nucl. Chem.: Art. 1985. V. 89. P. 389.
68. Филиппов Е.А., Якишин В.В., Абашкин В.М. и др. // Радиохимия. 1982. Т. 24. С. 214.
69. Мясоедова Т.Г., Иконников М.Ю., Пономарев А.В. и др. // Там же. 1987. Т. 29. С. 180.
70. Langrock E.-J., Schlegel H., Langguth H. et al. Пат. 265134 ГДР // С.А. 1989. V. 111. 122634r.
71. Mátiel L., Bilbao T. // J. Radioanal. and Nucl. Chem.: Lett. 1989. V. 137. P. 183.
72. Mátiel L. // Ibid. 1990. V. 146. P. 85.
73. Vijayavergiya V., Mookerjee A. // J. Radioanal. and Nucl. Chem.: Art. 1989. V. 134. P. 39.
74. Мясоедова Т.Г., Дмитриева Г.В., Иконников М.Ю. и др. // Всесоюз. конф. по теорет. и прикл. радиационной химии: Тез. докл. М.: Наука, 1984. С. 258.
75. Мясоедова Т.Г., Дмитриева Г.В., Загорец П.А. // Совещание-семинар по радиационной химии: Тез. докл. Тбилиси: Мецниереба, 1985. С. 51.
76. Myasoeodova T.G., Dmitrieva G.V., Zagorets P.A. et al. // Proc. 6th Tihany Symp. Radiat. Chem., Balaton-széplak, 21–26 Sept. 1986. V. 1. 1987. P. 341.
77. Мясоедова Т.Г., Дунаевский Ю.М., Дмитриева Г.В. Хромато-масс-спектральный анализ продуктов радиолиза экстракционной системы на основе дицилогексил-18-краун-6 (ДЦГ18К6). 16 с. / Рукопись деп. в ВИНТИ 13.03.89, N 1600-B89.
78. Мясоедова Т.Г., Дмитриева Г.В. // Химия высоких энергий. 1991. Т. 25. С. 244.
79. Мясоедова Т.Г., Загорец П.А. // Там же. 1986. Т. 20. С. 436.
80. Schulz W.W., Bray L.A. // Separ. Sci. and Technol. 1987. V. 22. P. 191.
81. Shuler R.G., Bowers C.B., Jr., Smith J.E., Jr. et al. // Solvent Extr. and Ion Exch. 1985. V. 3. P. 567.
82. Dawis M.W., Jr., Bowers C.B., Jr. Пат. 216473 Европа // С.А. 1987. V. 107. 185702z.
83. Ramadan A., Danesi P.R. // Solvent Extr. and Ion Exch. 1988. V. 6. P. 157.

84. Koreňová Z., Lesný J., Jagnešáková J. et al. // J. Radioanal. and Nucl. Chem.: Lett. 1990. V. 144. P. 145.
85. Якишин В.В., Мясоедов Б.Ф., Вилкова О.М. и др. // Радиохимия. 1989. Т. 31. С. 67.
86. Mikulaj V., Vašeková L. // J. Radioanal. and Nucl. Chem.: Art. 1991. V. 150. P. 281.
87. Rajec P., Mikulaj V., Macková J. // Ibid. 1991. V. 150. P. 315.
88. Kremliakova N.Y., Novikov A.P., Myasoedov B.F. // J. Radioanal. and Nucl. Chem.: Lett. 1990. V. 145. P. 23.
89. Кремлякова Н.Ю., Новиков А.П. // IX Всесоюз. конф. по экстракции: Тез. докл. М., 1991. С. 201.
90. Horwitz E.P., Dietz M.L., Fisher D.E. // Anal. Chem. 1991. V. 63. P. 522.
91. Vibhute R.G., Khopkar S.M. // J. Radioanal. and Nucl. Chem.: Art. 1991. V. 152. P. 487.
92. Абакумова Н.И., Ремез В.П., Шубин А.С., Саксонова Л.Р. // Вторая Всесоюз. конф. по теорет. и прикл. радиационной химии. Тез. докл. М.: НИИТЭХИМ, 1990. С. 5.
93. Абакумова Н.И., Гридцевский М.В., Саксонова Л.Р., Кононенко В.И. // 13 Всесоюз. семинар "Химия и технология неорганич. сорбентов": Тез. докл. / НИИ физ.-хим. пробл. Белорус. гос. ун-та. Минск, 1991. С. 3.
94. Horwitz E.P., Dietz M.L., Fisher D.E. // Solvent Extr. and Ion Exch. 1990. V. 8. P. 199.
95. Horwitz E.P., Dietz M.L., Fisher D.E. // Ibid. 1991. V. 9. P. 1.
96. Замонский С.В., Махлярчук В.В. // IX Всесоюз. конф. по экстракции: Тез. докл. М., 1991. С. 212.
97. Edmonds R.N., Holton D.M., Edwards P.P. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1986. № 2. P. 323.
98. Ellaboudy A., Holton D.M., Edmonds R.N., Edwards P.P. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1986. № 18. P. 1444.
99. Holton D.M., Ellaboudy A.S., Edmonds R.N., Edwards P.P. // Proc. Roy. Soc. London. A. 1988. V. 415. P. 121.
100. Kuruc J., Šeršeň F. // J. Radioanal. and Nucl. Chem.: Lett. 1990. V. 145. P. 197.
101. Григорьев Е.И., Мясоедова Т.Г., Нестеров С.В., Трахтенберг Л.И. // Химия высоких энергий. 1987. Т. 21. С. 437.
102. Grigor'yev E.I., Myasoedova T.G., Nesterov S.V., Trakhtenberg L.I. // 15th Int. Symp. on Macrocycl. Chem., Odessa, 3–8 Sept. 1990: Abstr. Odessa, 1990. P. 144.
103. Grigoryev E.I., Myasoedova T.G., Nesterov S.V., Trakhtenberg L.I. // 7th "Tihany" Symp. on Radiat. Chem., Balatonscéplak, 9–14 Sept. 1990: Abstr. 1990. P. 53.
104. Белевский В.Н., Белопушкин С.И., Фельдман В.И., Ракитин Ю.В. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. С. 1161.
105. Белевский В.Н., Белопушкин С.И. // Вестн. МГУ. Химия. 1990. Т. 31. С. 473.
106. Kuruc J. // J. Radioanal. and Nucl. Chem.: Lett. 1990. V. 145. P. 205.
107. Grigor'yev E.I., Ivakina L.V., Mikhaliitsina O.V. et al. // 15th Int. Symp. on Macrocycl. Chem., Odessa, 3–8 Sept. 1990: Abstr. Odessa, 1990. P. 143.
108. Grigoryev E.I., Ivakina L.V., Mikhaliitsina O.V. et al. // 7th "Tihany" Symp. on Radiat. Chem., Balatonscéplak, 9–14 Sept. 1990: Abstr. 1990. P. 51.
109. Милинчук В.К., Тупиков В.И., Брискман Б.А. и др. Радиационная стойкость органических материалов: Справочник / Под. ред. В.К. Милинчука, В.И. Тупикова. М.: Энергоатомиздат, 1986. 272 с.
110. Zatonsky S.V., Povolotskaya O.S. // J. Radioanal. and Nucl. Chem.: Lett. 1987. V. 117. P. 361.
111. Ершов Б.Г., Селиверстов А.Ф., Сухов Н.Л., Гордеев А.В. // Химия высоких энергий. 1987. Т. 21. С. 119.
112. Селиверстов А.Ф., Ершов Б.Г. // III Всесоюз. конф. по химии и биохимии макроциклических соединений. Тез. докл. Исаково, 1988. Ч. 1. С. 99.
113. Селиверстов А.Ф., Ершов Б.Г. // Химия высоких энергий. 1988. Т. 22. С. 203.
114. Seliverstov A.F., Ershov B.G. // Proc. 4th Working Meeting on Radiation Interaction, Leipzig, 21–25 Sept. 1987 / Ed. O. Brede, K.–H. Lubert. 1988. P. 573.
115. Lardinois P., Rebena I., Hickel B. // New J. Chem. 1988. V. 12. P. 21.
116. Пикаев А.К., Кабачки С.А. Реакционная способность первичных продуктов радиолиза воды: Справочник. М.: Энергоиздат, 1982. 200 с.
117. Лукьяненко Н.Г., Лобач А.В., Парфенова М.Н. и др. // Химия гетероцикл. соединений. 1987. N 9. С. 1179.
118. Hambley T.W., Lawrance G.A., Sangster D.F., Ward C.B. // Austral. J. Chem. 1987. V. 40. P. 883.

119. *Jubran N., Meyerstein D., Koresh J., Cohen J.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1986. No. 12. P. 2509.
120. *Jubran N., Cohen H., Meyerstein D.* // Isr. J. Chem. 1985. V. 25. P. 118.
121. *Jubran N., Ginzburg G., Cohen H., et al.* // Inorg. Chem. 1985. V. 24. P. 251.
122. *Tait A.M., Hoffman M.Z., Hayon E.* // Ibid. 1976. V. 15. P. 934.
123. *Jubran N., Ginzburg G., Cohen H., Meyerstein D.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982. №9. P. 517.
124. *Jubran N., Meyerstein D., Cohen H.* // Inorg. chim. acta. 1986. V. 117. P. 129.
125. *King P.A., Ward J.A.* // J. Polym. Sci. Part. A-1. 1970. V. 8. P. 253.
126. *Gröllmann U., Schnabel L.* // Makromol. Chem. 1980. V. 181. P. 1215.
127. *Петряев Е.П., Шадыро О.И.* Радиационная химия бифункциональных органических соединений. Минск: Изд-во "Университетское", 1986. 166 с.
128. *Shukla J.P., Singh R.K., Kumar A.* // Radiochim. acta. 1991. V. 54. P. 73.
129. *Махлярчук В.В., Затонский С.В.* // Исследования в области радиационного материаловедения органических и неорганических материалов: Межвуз. сб. науч. тр. / ЛТИ им. Ленсовета. Л., 1986. С. 125.
130. *Langguth H., Langrock E.J.* // Isotopenpraxis. 1985. B. 21. S. 211.
131. *Махлярчук В.В., Затонский С.В., Михайленко И.Е., Сараева В.В.* // Вестн. МГУ. Химия. 1986. Т. 27. С. 53.
132. *Махлярчук В.В.* Дис. ... канд. хим. наук. М., МГУ им. М.В. Ломоносова, 1989. 153 с.
133. *Петренко Т.Н.* // Теорет. и эксперим. химия. 1984. Т. 20. С. 633.
134. *Jagur-Grodzinski J.* // Isr. J. Chem. 1985. V. 25. P. 39.
135. *Rojo E.A., Hentz R.R.* // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. P. 3024.
136. *Махлярчук В.В., Затонский С.В.* // Материалы конф. молодых ученых химического факультета Московского ун-та. М., 1985. Ч. 1. С. 46. / Рукопись деп. в ВИНТИ 5.12.85, N 8373-B.
137. *Махлярчук В.В., Затонская В.М., Затонский С.В.* // VI Всесоюз. совещ. по химии неводных растворов неорганических и комплексных соединений: Тез. докл. М.: Наука, 1987. С. 335.
138. *Затонский С.В., Махлярчук В.В., Михайленко И.Е. и др.* // III Всесоюз. конф. по химии и биохимии макроциклических соединений: Тез. докл. Иваново, 1988. Ч. 1. С. 58.
139. *Махлярчук В.В., Зубарев В.Е., Затонский С.В.* // Вестн. МГУ. Химия. 1990. Т. 31. С. 488.
140. *Затонский С.В., Махлярчук В.В., Сараева В.В.* // Вторая Всесоюз. конф. по теорет. и прикл. радиационной химии: Тез. докл. М.: НИИТЭХИМ, 1990. С. 95.
141. *Затонский С.В., Махлярчук В.В., Сараева В.В.* // Химия высоких энергий. 1992. Т. 26. С. 104.
142. *Мясоедов Б.Ф.* // IX Всесоюз. конф. по экстракции: Тез. докл. М., 1991. С. 14.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет

RADIATION CHEMISTRY OF CROWN COMPOUNDS

Makhlyarchuk V.V., Zatonskii S.V.

Surveyed in the review are the studies on radiation induced chemical transformations in various systems containing crown ethers and their analogues. The application of crown compounds as extragents for the selective separation of radionuclides is considered from the standpoint of radiation chemistry. Data on the radiolysis of both the crown ethers and their aqueous and nonaqueous solutions are presented. A prospective use of macrocyclic compounds and their complexes for the investigation of radiation chemistry processes is shown.

The bibliography includes 142 references.