

## Экстракция цезия и америция из щелочных сред каликс[8]аренами, содержащими *трет*-бутильные и изононильные заместители на верхнем ободе макроцикла: влияние агрегации

И. В. Смирнов,<sup>a,b,c@</sup> Е. С. Степанова,<sup>a,b</sup> М. Ю. Тюпина,<sup>a</sup> Н. М. Ивенская,<sup>b</sup> С. Р. Зарипов,<sup>d</sup> С. Р. Клешина,<sup>b,d</sup> С. Е. Соловьева,<sup>e</sup> И. С. Антипин<sup>d,e</sup>

<sup>a</sup>Радиевый институт им. В. Г. Хлопина, 194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>b</sup>Озерский технологический институт, 456783 Озерск, Россия

<sup>c</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, 199034 Санкт-Петербург, Россия

<sup>d</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008 Казань, Россия

<sup>e</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, 420088 Казань, Россия

@E-mail: igor\_smirnov@khlopin.ru

На основе промышленно доступного изононилфенола синтезированы и охарактеризованы каликс[8]арены с различным соотношением *трет*-бутильных и изононильных групп на верхнем ободе макроцикла. Изучена экстракция <sup>137</sup>Cs и <sup>241</sup>Am из карбонатно-щелочных сред растворами синтезированных *n*-алкилкаликс[8]аренов в тетрахлорэтилене. Установлена зависимость коэффициентов распределения от pH водной фазы в интервале от 11 до 13.9 и соотношения *трет*-бутильных и изононильных групп в каликсареновой платформе. Определен состав экстрагируемых сольватов цезия и америция с синтезированными каликс[8]аренами. Показано, что в щелочных средах радионуклиды эффективнее экстрагируются *трет*-бутилкаликс[8]ареном и его производным, содержащим две изононильные группы на верхнем ободе макроцикла. Они образуют в органической фазе агрегаты диаметром 8.0±1.2 нм, тогда как каликс[8]арены, содержащие 50 % и более изононильных заместителей, существуют в органической фазе в мономерной форме и существенно хуже экстрагируют исследованные радионуклиды.

**Ключевые слова:** Экстракция, цезий-137, америций-241, щелочная среда, *n*-алкилкаликс[8]арены, наноагрегаты.

## Americium and Cesium Extraction from Alkaline Media by Calix[8]arenes with *p*-*tert*-Butyl and Isononyl Substituents on the Upper Rim: Aggregation Effect

I. V. Smirnov,<sup>a,b,c@</sup> E. S. Stepanova,<sup>a,b</sup> M. Yu. Tyupina,<sup>a</sup> N. M. Ivenskaya,<sup>b</sup> S. R. Zaripov,<sup>d</sup> S. R. Kleshnina,<sup>b,d</sup> S. E. Solovieva,<sup>e</sup> and I. S. Antipin<sup>d,e</sup>

<sup>a</sup>Khlopin Radium Institute, 194021 St. Petersburg, Russian Federation

<sup>b</sup>Ozersk Institute of Technology, 456783 Ozersk, Russian Federation

<sup>c</sup>Saint Petersburg State University, 199034 St. Petersburg, Russian Federation

<sup>d</sup>Kazan (Volga Region) Federal University, 420008 Kazan, Russian Federation

<sup>e</sup>A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, 420088 Kazan, Russian Federation

@Corresponding author E-mail: igor\_smirnov@khlopin.ru

The recovery of long-lived radionuclides from liquid radioactive wastes with subsequent immobilization and disposal significantly reduces radiological risks in the nuclear industry. At the Savannah River Site (USA), the functionalized calixarene bis(dimethyloctyl-oxy)calix[4]arenebenzocrown-6 (MaxCalix) was successfully used as

selective extractant to separate cesium-137 from alkaline radioactive wastes. At the Mayak PA (Russia), the alkaline radioactive wastes include actinides, essentially americium, in addition to cesium-137, which also should be recovered. To separate cesium and americium from alkaline solutions, the simple tert-butylcalix[8]arene could be used, if it was not so poorly soluble in organic solvents. The aim of this study was to synthesize mixed *p*-alkylcalix[8]arenes with tert-butyl and isononyl groups taken at various ratios and to examine their applicability to extract cesium and americium from alkaline solutions. Starting from commercially available *p*-isononylphenol we have synthesized and characterized three mixed tert-butyl-isononylcalix[8]arenes with the tert-butyl to isononyl group ratio taken as 6:2, 4:4, and 2:6. The solubility of these mixed tert-butyl-isononylcalix[8]arenes in tetrachloroethylene ranges from 0.01 to 0.08 M, which is 3 to 8 times higher than that of *p*-tert-butylcalix[8]arene. The extraction of  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{241}\text{Am}$  from alkaline-carbonate solutions with mixed *p*-alkylcalix[8]arenes in tetrachloroethylene was studied. For all the extractants, the maximal extraction of cesium and americium was observed in the pH range 13–14. Americium is extracted at lower pH since, unlike cesium, it forms very strong hydroxo complexes at high pH values. The composition of the solvates formed by the calixarenes with the radionuclides in the organic phase was determined using the equilibrium shift method (for trace amounts of the radionuclides) and the saturation method (extraction isotherm). The results obtained by the equilibrium shift method revealed dominant formation of solvates, in which the *p*-alkylcalix[8]arene binds 1–2 cations of cesium or americium. The saturation method suggests formation of solvates containing up to four cesium cations per an *p*-alkylcalix[8]arene molecule. Step-by-step substitution of the tert-butyl groups in *p*-alkylcalix[8]arene for the isononyl groups leads to decreasing extraction of both cesium and americium. For cesium, a small monotonic decrease in the extraction power of *p*-alkylcalix[8]arenes was observed: the difference in the distribution ratios between the tert-butyl and isononyl derivatives of calix[8]arene was less than two. The highest extractability of americium was observed with the mixed calix[8]arene containing two isononyl groups, and the difference in the distribution ratios was above 20. Interesting results were obtained when comparing the extraction of americium with freshly prepared and aged tetrachloroethylene solutions of the mixed calix[8]arene containing two isononyl groups. The americium distribution ratios obtained with the freshly prepared extractant was found to be lower by a factor of 4–5 as compared to the extractant aged for 15 h at +5 °C. The data obtained by the dynamic light scattering method indicate that, in freshly prepared solutions, the calix[8]arene occurs in a monomeric form, which transforms with time into large aggregates with a diameter of about 8 nm to form inverse micelles.

**Keywords:** Extraction, cesium-137, americium-241, alkaline media, *p*-alkylcalix[8]arenes, nanoaggregates.

## Введение

Выделение долгоживущих радионуклидов из жидких высокоактивных отходов (ВАО) от переработки облученного урана с последующей иммобилизацией и захоронением существенно снижает радиоэкологические риски в атомной промышленности. Перспективным является фракционирование – выделение в одном цикле сразу нескольких групп радионуклидов, что позволяет:

- снизить затраты на захоронение за счёт выделения долгоживущих радионуклидов, требующих дорогостоящего захоронения в глубокие геологические формации, в отдельную фракцию минимального объёма;
- использовать для отверждения различных по химическому поведению радионуклидов разные методы и составы, что позволяет существенно повысить прочность фиксации радионуклидов;
- сократить объём отверждаемых ВАО за счёт выведения больших количеств солей нерадиоактивных элементов (натрия, железа, хрома, никеля и др.).

Основные объёмы ВАО это азотнокислые рафинаты ПУРЕКС-процесса переработки облученного урана. Щелочных ВАО накоплено меньше, чем кислых, но их фракционирование является сложной технологической задачей, поскольку содержание солей нерадиоактивных

элементов в них существенно больше, чем в азотнокислых ВАО.

В ходе реализации Атомного проекта СССР на ПО «Маяк» было накоплено около 18000 м<sup>3</sup> щелочных ВАО.<sup>[1]</sup> Они представляют собой пульпы сложного состава, содержащие в жидкой фазе сотни г/л гидроксида, нитрата и нитрита натрия, до  $5 \cdot 10^{10}$  Бк/л  $^{137}\text{Cs}$ , актиниды и  $^{90}\text{Sr}$ . Аналогичные по составу щелочные радиоактивные отходы имеются в Национальных лабораториях США: Хэнфорде, Окридже и Савана Ривер.<sup>[2]</sup>

Для переработки ОЯТ предложен КАРБЭКС-процесс, основанный на селективном переводе урана и плутония в карбонатный раствор с последующей их очисткой от продуктов деления экстракцией солями четвертичных аммониевых оснований.<sup>[3]</sup> Щелочной высокоактивный рафинат КАРБЭКС-процесса с большим содержанием карбоната натрия потребует переработать, скорее всего, путем экстракционного фракционирования. Таким образом, очевидна потребность в эффективных методах фракционирования щелочных ВАО.

В Савана Ривер (США) внедрена промышленная технология выделения цезия из щелочных ВАО с использованием каликсарен-краун-эфира в качестве селективного экстрагента.<sup>[4,5]</sup> Однако эта технология использует очень сложный в синтезе экстрагент и позволяет извлечь из щелочных ВАО только цезий, не обеспечивая выделение актинидов и стронция.

Для выделения цезия из щелочных ВАО можно было бы использовать простые и доступные гидроксикаликсарены: еще в 1984 году был запатентован мембранный способ выделения цезия из щелочных сред *трет*-бутилкаликаликс[4,6 и 8]аренами.<sup>[7]</sup> Но отличительной особенностью всех *трет*-бутилкаликс[*n*]аренов является их чрезвычайно низкая растворимость в органических растворителях, что препятствует их использованию в жидкостной экстракции.

Нами было обнаружено,<sup>[6]</sup> что *трет*-бутилкаликс[8]арен хорошо экстрагирует из щелочных сред и цезий, и америций(III), а при замене *трет*-бутильных групп на изононильные его растворимость в органических растворителях возрастает в сотни раз. Но, как оказалось, *n*-изононилкаликс[8]арен экстрагирует цезий и америций значительно хуже *трет*-бутильного аналога.<sup>[6]</sup> Вероятной причиной является различная степень агрегации *трет*-бутил- и изононил-каликаликс[8]аренов в органической фазе. Изононильное производное существует в мономерной форме (диаметр частиц  $1.9 \pm 0.5$  нм), а *трет*-бутилкаликаликс[8]арен образует в органической фазе агрегаты диаметром  $5.7 \pm 0.8$  нм.

С целью получения растворимых и одновременно эффективных экстрагентов цезия(I) и америция(III) нами были синтезированы *n*-алкилкаликс[8]арены с различными соотношениями *трет*-бутильных и изононильных групп на верхнем ободе каликсареновой платформы. Такие каликсарены мы будем называть «смешанными». Изучены их экстракционные и агрегационные характеристики.

## Экспериментальная часть

*n*-Изононилфенол (ПАО «Нижекамскнефтехим»), *n*-*трет*-бутилфенол (99 %), параформ (96 %) и растворители для ВЭЖХ (Acros Organics), неорганические реактивы степени чистоты не ниже «ЧДА» (АО «Вектон») были использованы без дополнительной очистки. В качестве растворителя для проведения жидкостной экстракции использовался тетрахлорэтилен марки «Ч» производства АО «Вектон» (г. Санкт-Петербург), предварительно промытый раствором соды и водой. Изотопы  $^{241}\text{Am}$  и  $^{137}\text{Cs}$  с содержанием основного радионуклида более 99.9 % получены в АО «Радиесый институт им. В.Г. Хлопина».

$^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектры записаны на спектрометре Bruker AVANCE 400. Масс-спектры MALDI регистрировались на масс-спектрометре UltraFlex III TOF/TOF в линейном режиме, где в качестве матрицы использовали *n*-нитроанилин. Фиксировались положительно заряженные ионы. ИК спектры регистрировали на спектрометре Bruker Alpha FT-IR в таблетках KBr в интервале  $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ . Температуры плавления определяли на приборе Netzsch DSC 204 F1 Phoenix. Элементный анализ проведен на Perkin Elmer 2400 Series II анализаторе.

Разделение синтезированных *n*-алкилкаликс[8]аренов методом ВЭЖХ проводилось при использовании системы Thermo Dionex UltiMate 3000 HPLC. Для экспериментов была использована колонка Supelco Ascentis C18 (размер частиц 5 мкм, длина 250 мм, внутренний диаметр 4.6 мм). Температура колонки  $35\text{ }^\circ\text{C}$ , скорость потока 1.0 мл/мин. Разделение проводили в смеси ацетонитрила и тетрагидрофурана в градиентном режиме. В систему вводили образцы по 1 мкл с концентрацией 0.1 мг/мл. Концентрацию «смешанных» каликс[8]аренов с различным соотношением *трет*-бутильных и изононильных заместителей на верхнем ободе определяли по внутренним стандартам, в качестве которых были использованы *n*-*трет*-бутил- или изононилкаликс[8]арены чистотой 99 %+.

Размеры частиц (числовое распределение), образующихся в растворах *n*-алкилкаликс[8]аренов (концентрация 0.01 моль/л) в тетрахлорэтилене, определяли методом динамического светорассеяния на приборе «Malvern Nano:ZS» в стеклянной кювете PCS 1115.

*n*-*трет*-Бутилкаликс[8]арен (ТБ8) и изононилкаликс[8]арен (ИН8) были синтезированы по известным методикам.<sup>[6,8]</sup> Синтез и выделение «смешанных» *трет*-бутил-изононилкаликс[8]аренов БН N/M (где N и M число *трет*-бутильных и изононильных заместителей, соответственно, Рисунок 1, Таблица 1) проводили по нижеприведенной методике.

Для получения «смешанных» каликс[8]аренов БН 6/2, БН 4/4, БН 2/6 в двугорлые колбы объемом 100 мл, снабженные насадками Дина-Старка и магнитными мешалками с термометрами, помещались установленные количества алкилфенолов, соответствующие расчетным молярным соотношениям исходных компонентов: 0.075 моль (БН 6/2), 0.050 моль (БН 4/4), 0.025 (БН 2/6) *n*-*трет*-бутилфенола; 0.025 моль (БН 6/2), 0.050 моль (БН 4/4), 0.075 моль (БН 2/6) изононилфенола соответственно; также по 0.125 моль параформа, 25 мл *n*-ксилола и 0.3 г 20 % водного раствора гидроксида натрия. Содержимое колб нагревалось до  $90\text{ }^\circ\text{C}$  при перемешивании, реакционные смеси выдерживались при данных условиях до полного растворения компонентов и достижения гомогенного состояния (30–35 мин). Затем реакционные смеси нагревались до кипения и выдерживались при температуре кипения до прекращения выделения воды, но не более 4 часов. Затем реакционные смеси охлаждались до  $90\text{ }^\circ\text{C}$ , помещались в 250 мл колбу, высушивались в вакууме (1 мбар) до образования рассыпчатых порошков. Далее полученные порошки растворялись в 100 мл горячего ацетона и охлаждались до комнатной температуры. Выпавшие осадки отфильтровывались, промывались 20 мл 1 М HCl, 100 мл дистиллированной воды, 10 мл ацетона, сушились при  $120\text{ }^\circ\text{C}$  в вакууме 1 мбар в течение 4 часов.

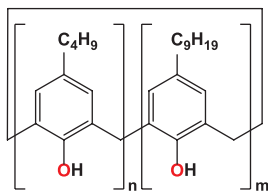
**БН 6/2.** Выход продукта: 52.3 % (белый порошок).  $T_{\text{пл}}$ :  $365\text{--}405\text{ }^\circ\text{C}$  (DSC).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  м.д.: 0.52–1.64 (м, 38H,  $\text{C}_9\text{H}_{19}$ ), 1.29 (с, 54 H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 3.53 (уш. с., 8H,  $\text{CH}_2$ ), 4.42 (уш. с., 8H,  $\text{CH}_2$ ), 7.0–7.2 (м, 16H, ArH), 9.63 (уш.с., 8H, OH). ИК  $\nu\text{ см}^{-1}$ : 3180 (OH). MALDI-MS  $m/z$ : [ТБ8+Na] 1320.1; [ТБ8+K] 1335.9; [БН 7/1+Na] 1391.2; [БН 7/1+K] 1406.9; [БН 6/2+Na] 1461.1; [БН 6/2+K]<sup>+</sup> 1477.1; [БН 5/3+Na]<sup>+</sup> 1531.1; [БН 5/3+K]<sup>+</sup> 1547.3.

**БН 4/4.** Выход продукта: 46.1 % (белый порошок).  $T_{\text{пл}}$ :  $308\text{--}337\text{ }^\circ\text{C}$  (DSC).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  м.д.: 0.52–1.64 (м, 76H,  $\text{C}_9\text{H}_{19}$ ), 1.29 (с, 36H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 3.53 (уш. с., 8H,  $\text{CH}_2$ ), 4.42 (уш. с., 8H,  $\text{CH}_2$ ), 7.0–7.2 (м, 16H, ArH), 9.63 (уш.с., 8H, OH). ИК  $\nu\text{ см}^{-1}$ : 3179 (OH). MALDI-MS  $m/z$ : [БН 6/2+Na] 1461.1; [БН 6/2+K] 1477.3; [БН 5/3+Na] 1531.2; [БН 5/3+K] 1546.8; [БН 4/4+Na] 1601.3; [БН 4/4+K]<sup>+</sup> 1617.4; [БН 3/5+Na]<sup>+</sup> 1671.4; [БН 3/5+K]<sup>+</sup> 1687.2.

**БН 2/6.** Выход продукта: 45.6 % (белый порошок).  $T_{\text{пл}}$ :  $295\text{--}325\text{ }^\circ\text{C}$  (DSC).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  м.д.: 0.52–1.64 (м, 114 H,  $\text{C}_9\text{H}_{19}$ ), 1.29 (с, 18H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 3.53 (уш. с., 8H,  $\text{CH}_2$ ), 4.42 (уш. с., 8H,  $\text{CH}_2$ ), 7.0–7.2 (м, 16H, ArH), 9.63 (уш.с., 8H, OH). ИК  $\nu\text{ см}^{-1}$ : 3180 (OH). MALDI-MS  $m/z$ : [БН 4/4+Na] 1601.4; [БН 4/4+K] 1617.1; [БН 3/5+Na] 1671.2; [БН 3/5+K] 1687.3; [БН 2/6+Na] 1741.6; [БН 2/6+K]<sup>+</sup> 1757.2; [БН 1/7+Na]<sup>+</sup> 1811.6; [БН 1/7+K]<sup>+</sup> 1827.4.

Определение величины pH рабочих растворов производилось с помощью цифрового pH-метра HI-8314 фирмы «Hanna Instruments» с микроэлектродом I-1330B. Полуавтоматическую калибровку прибора проводили с применением стандартных буферных растворов с pH=7.01 и 10.01. Погрешность определения pH не превышала 0.03 ед.





**Рисунок 1.** Общая формула синтезированных каликс[8]аренов (БН N/M).

**Таблица 1.** Количественный состав синтезированных «смешанных» каликс[8]аренов по данным ВЭЖХ.

Компонент	Содержание компонента, % масс		
	БН 6/2	БН 4/4	БН 2/6
ТБ8	13.27	0.62	—
БН 7/1	25.08	6.29	0.11
БН 6/2	28.26	19.46	0.9
БН 5/3	20.86	31.25	4.55
БН 4/4	9.93	26.67	13.29
БН 3/5	2.31	12.44	29.36
БН 2/6	0.29	3.01	24.72
БН 1/7	—	0.26	21.11
ИН8	—	—	5.95

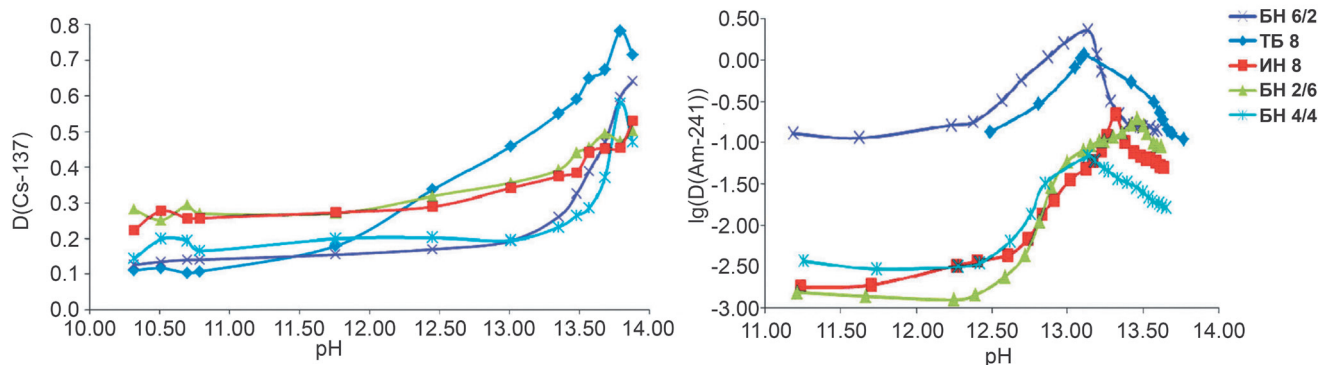
Величины коэффициентов распределения радионуклидов определялись следующим образом. В центрифужную полипропиленовую пробирку объемом 1.5 мл вносили по 0.6 мл водной фазы заданного состава. Водные фазы с заданной величиной pH готовили смешением 1 М растворов  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{NaOH}$ , что обеспечивало постоянство ионной силы растворов. Далее вводили радиоизотопную метку, перемешивали и выдерживали в течение 15 минут. Закономерности экстракции были изучены на индикаторных количествах радионуклидов  $^{241}\text{Am}$ . В случае  $^{137}\text{Cs}$  в водную фазу вводили  $3 \cdot 10^{-5}$  моль/л стабильного цезия. Затем вносили органическую фазу объемом 0.6 мл, представляющую собой раствор исследуемого каликсарена в тетрахлорэтилене, и перемешивали при температуре 21–23 °C в течение 15 минут. Предварительные опыты показали, что этого времени достаточно для установления равновесия в системе. Разделение фаз проводили центрифугированием со скоростью

3000 об/мин в течение 10 минут. Содержание  $^{241}\text{Am}$  определяли в пробах (по 0.4 мл) обеих фаз g-радиометрически при помощи сцинтилляционного g-спектрометра “DeskTop InSpector” производства фирмы “Canberra” на основе NaI-детектора 51×51 мм с колодцем. Активность  $^{137}\text{Cs}$  определялась по бета-излучению с использованием счетчика Гейгера-Мюллера типа СИ-8Б. Пробы (100 мкл водной или 20 мкл органической фазы) наносились на металлическую подложку и высушивались под ИК-лампой. Водная фаза предварительно была разбавлена в 10 раз для снижения влияния солевого фона. Время измерения проб выбиралось таким образом, чтобы погрешность радиометрических измерений не превышала 10 %. Коэффициенты распределения рассчитывали по формуле  $D = A_{\text{орг}} / A_{\text{водн}}$ , где  $A$  – удельная активность радионуклида в органической и водной фазах.

## Результаты и обсуждение

Как уже отмечалось, использованию *трет*-бутилкаликс[*n*]аренов в экстракционных процессах препятствует их низкая растворимость в органических растворителях. Наиболее простым путем увеличения липофильности является введение больших алкильных заместителей в молекулу каликсарена. Поскольку гидроксильные группы обеспечивают комплексообразование катионов металлов, для повышения липофильности можно модифицировать *пара*-положения ароматических колец. Замена *трет*-бутильного заместителя на изононильный, по нашим данным,<sup>[6]</sup> привела к значительному увеличению растворимости каликсарена в неполярных и малополярных растворителях. Коэффициент увеличения растворимости в гексане, например, превышает  $10^4$ . В малополярных средах, таких как простые эфиры, хлорпроизводные и ароматические углеводороды, растворимость возрастает в 10–100 раз, достигая 0.11 М в тетрахлорэтилене.<sup>[6]</sup>

В случае *n*-алкилкаликс[8]аренов с различными соотношениями *трет*-бутильных и изононильных групп в каликсареновой платформе точные значения растворимости определить невозможно, т.к. компоненты будут, естественно, растворяться по-разному. Оценки показывают, что в тетрахлорэтилене растворимость изученных «смешанных» *n*-алкилкаликс[8]аренов лежит в интервале 0.01–0.08 М, что достаточно для экстракции. Для сравнения растворимость *n*-*трет*-бутилкаликс[8]арена в данном растворителе составляет ~0.0035 М.



**Рисунок 2.** Экстракция  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{241}\text{Am}$  из карбонатно-щелочных сред 0.01 М растворами *n*-алкилкаликс[8]аренов в тетрахлорэтилене в зависимости от pH водной фазы.

Прежде всего, нами была изучена экстракция цезия и америция синтезированными *n*-алкилкаликс[8]аренами из карбонатно-щелочных сред при различных значениях *pH* водной фазы. Результаты приведены на Рисунке 2 и в Таблице 2.

**Таблица 2.** Экстракция  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{241}\text{Am}$  из карбонатно-щелочных сред растворами *n*-алкилкаликс[8]аренов в тетрахлорэтилене.

Экстрагент	Цезий		Америций	
	<i>pH</i> макс.	D	<i>pH</i> макс.	D
<b>ТБ8</b>	13.8	<b>0.73</b>	13.0–13.1	1.17
<b>БН 6/2</b>	13.9	0.59	12.9–13.2	<b>2.28</b>
<b>БН 4/4</b>	13.8	0.53	12.8–13.1	0.10
<b>БН 2/6</b>	13.9	0.45	13.3–13.5	0.13
<b>ИН8</b>	13.9	0.40	13.2–13.4	0.22

На графиках (Рисунок 2) хорошо виден типичный для фенолов вид зависимостей коэффициентов распределения радионуклидов от *pH* водной фазы с максимумом в области *pH* 13–14. Первоначальный рост коэффициентов распределения цезия, связанный с увеличением диссоциации фенольных групп при повышении *pH*, сменяется снижением за счет конкурентной экстракции натрия. Америций экстрагируется при более низких значениях *pH*, т.к. в отличие от цезия, образует при высоких *pH* очень прочные гидроксокомплексы.

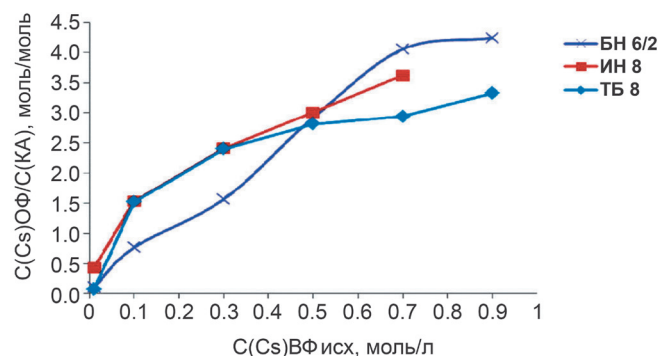
Постепенная замена *трет*-бутильных групп в каликс[8]арене на изонилльные приводит к снижению экстракции и цезия, и америция. В случае цезия наблюдается небольшое монотонное снижение экстракционной способности *n*-алкилкаликс[8]аренов: разница в коэффициентах распределения между **ТБ8** и **ИН8** меньше двух. Америций лучше всего экстрагируется каликсареном **БН 6/2** с двумя изонилльными группами, а разница в коэффициентах распределения между **БН 6/2** и **БН 4/4** превышает 20.

Для оценки состава сольватов, образуемых каликсаренами с радионуклидами в органической фазе, нами был использован метод сдвига равновесия в интервале концентраций экстрагента 0.02–0.001 М. Уравнения аппроксимирующих прямых приведены в Таблице 3.

Из данных, приведенных в Таблице 3, видно, что коэффициенты распределения хорошо ( $R^2$ : 0.87–0.99) аппроксимируются прямыми в билогарифмических координатах. Значения тангенсов углов наклона прямых численно равны сольватным числам и находятся в интервале 0.5–0.95, что свидетельствует о преимущественном образовании в органической фазе сольва-

тов цезия и америция с *n*-алкилкаликс[8]аренами вида  $\text{ML}$  и  $\text{M}_2\text{L}$ .

Изотермы экстракции были получены только для цезия, так как растворимость америция(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 (Рисунок 3): до 4 катионов цезия связывается с молекулой каликсарена.



**Рисунок 3.** Изотермы экстракции цезия из карбонатно-щелочных сред 0.01 М растворами *n*-алкилкаликс[8]аренов в тетрахлорэтилене.

Такой результат не является неожиданным, поскольку катион цезия теоретически может образовывать феноляты со всеми 8 гидроксильными группами каликс[8]арена.

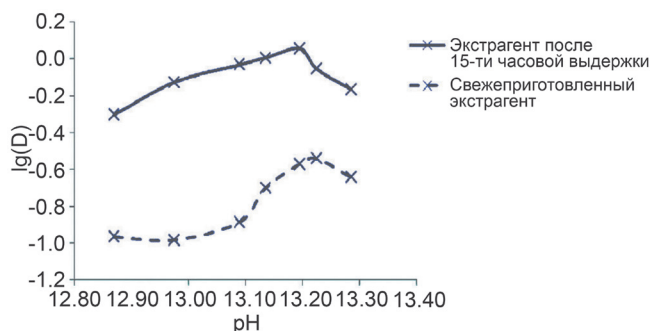
Интересные результаты были получены при сравнении экстракции америция свежеприготовленным и выдержанным в течение 15 часов раствором каликс[8]арена **БН 6/2** в тетрахлорэтилене. Коэффициенты распределения америция при экстракции свежеприготовленным экстрагентом в 4–5 раз ниже, чем выдержанным в течение 15 часов при +5 °С (Рисунок 4).

Ранее нами было показано, что *трет*-бутил-каликс[8]арен экстрагирует радионуклиды значительно эффективнее, чем изониллкаликс[8]арен за счет образования наноагрегатов в органической фазе.<sup>[6]</sup> Можно было предположить, что для **БН 6/2** при выдержке происходит агрегация и эффективность экстракции америция существенно возрастает.

Известно, что функционализированные каликс[4]арены являются хорошими комплексообразователями,<sup>[9]</sup> а образование агрегатов<sup>[10–12]</sup> способствует росту их экстракционной способности.<sup>[13,14]</sup> Для подтверждения

**Таблица 3.** Уравнения аппроксимирующих прямых при экстракции  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{241}\text{Am}$  *n*-алкилкаликс[8]аренами.

Экстрагент (L)	Цезий			Америций		
	<i>pH</i>	Уравнение	$R^2$	<i>pH</i>	Уравнение	$R^2$
<b>ТБ8</b>	13.7	$\lg D = 0.68 \lg C_L + 1.26$	0.97	13.80	$\lg D = 0.95 \lg C_L + 1.71$	0.94
<b>БН 6/2</b>	13.9	$\lg D = 0.88 \lg C_L + 1.47$	0.99	13.34	$\lg D = 0.81 \lg C_L + 1.63$	0.99
<b>БН 4/4</b>	13.9	$\lg D = 0.80 \lg C_L + 1.21$	0.99	13.13	$\lg D = 0.50 \lg C_L + 0.87$	0.87
<b>БН 2/6</b>	13.9	$\lg D = 0.64 \lg C_L + 0.95$	0.99	13.52	$\lg D = 0.68 \lg C_L + 0.12$	0.95
<b>ИН8</b>	13.9	$\lg D = 0.74 \lg C_L + 1.21$	0.98	13.80	$\lg D = 0.75 \lg C_L + 0.53$	0.96



**Рисунок 4.** Экстракция  $^{241}\text{Am}$  из карбонатно-щелочных сред 0.01 М растворами каликс[8]арена **БН 6/2** в тетрахлорэтилене сразу после приготовления и через 15 часов в зависимости от  $\text{pH}$  водной фазы.

ранее высказанной гипотезы<sup>[6]</sup> о влиянии агрегации *n*-алкилкаликс[8]аренов в тетрахлорэтилене на экстракцию цезия и америция из карбонатно-щелочных сред нами были определены гидродинамические диаметры наночастиц, образуемых исследуемыми каликсаренами в органической фазе. Оказалось, что только каликсарен **БН 6/2**, содержащий две изонильные группы и *трет*-бутильный каликсарен **ТБ8**, образуют в растворе наноагрегаты размером  $8.0 \pm 1.2$  нм. Дальнейшее увеличение числа изонильных групп на верхнем ободе каликс[8]арена приводит к ослаблению агрегации и в растворе обнаруживаются только мономерные формы, характерные для изонильного производного **ИН8**.<sup>[6]</sup> Таким образом, замена *трет*-бутильного радикала в молекуле каликс[8]арена на изонильный уменьшает его агрегацию и снижает экстракционную способность по отношению к цезию и америцию, но повышает растворимость в малополярных органических растворителях. Оптимальное соотношение растворимость/экстракционная способность достигается при замене в молекуле каликс[8]арена двух *трет*-бутильных групп на изонильные.

Важность агрегационных процессов для экстракционных равновесий подтверждается влиянием времени выдержки растворов каликсарена **БН 6/2** на его экстракционную способность (Рисунок 4). Данные метода ДРС свидетельствуют, что в свежеприготовленных растворах каликс[8]арен существует в мономерной форме (Рисунок 5б), которая затем трансформи-

руется в более крупные агрегаты по типу обращенных мицелл (Рисунок 5а). В случае образования обращенных мицелл гидрофильная область внутри наночастицы способствует более эффективному связыванию катионов радионуклидов и их переносу в органическую фазу. По этой причине мономерные каликсарены менее эффективно взаимодействуют с радионуклидами по сравнению с агрегатами.

Таким образом, возможной причиной различной экстракционной способности изученных *n*-алкилкаликс[8]аренов является различие в характере самоагрегации частиц в растворе. Чем выше степень агрегации, тем эффективнее процессы экстракции радионуклидов из водной в органическую фазу.

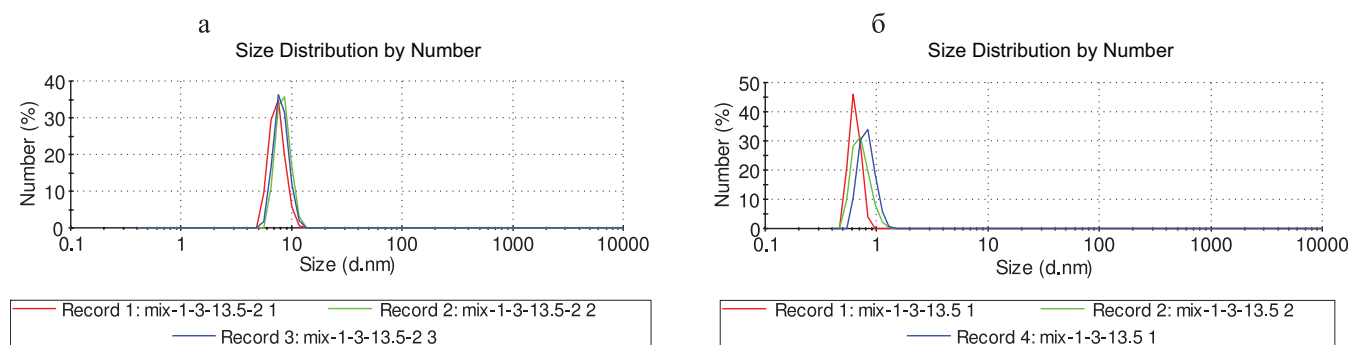
## Заключение

Введение изонильных групп вместо *трет*-бутильных в каликс[8]арены повышает их растворимость в малополярных органических растворителях, но снижает экстракционную способность. Оптимальное соотношение растворимость/экстракционная способность достигается при замене в молекуле каликс[8]арена двух *трет*-бутильных групп на изонильные.

Область максимальной экстракции цезия и америция для всех изученных каликсаренов лежит в интервале  $\text{pH}=13\text{--}14$ , что позволяет использовать их для выделения радионуклидов из щелочных ВАО. Исследованные каликсарены заметно извлекают из щелочных сред цезий и америций при концентрации экстрагента всего 0.01 М.

Показано, что в щелочных средах радионуклиды эффективнее экстрагируются *трет*-бутилкаликс[8]ареном и его производным, содержащим две изонильные группы на верхнем ободе макроцикла. Они образуют в органической фазе агрегаты диаметром  $8.0 \pm 1.2$  нм, тогда как каликс[8]арены, содержащие 50 % и более изонильных заместителей, существуют в органической фазе в мономерной форме.

Таким образом, исследованные каликс[8]арены являются доступными и перспективными экстрагентами для выделения америция и цезия из щелочных сред, но требуется разработка новых подходов к повышению их растворимости в органических растворителях без снижения экстракционной способности.



**Рисунок 5.** Распределение по размерам частиц, образующихся в органической фазе двухфазной системы **БН 6/2** (ТХЭ)/вода при  $\text{pH}$  водной фазы 13.5: а) через 15 часов; б) свежеприготовленный раствор.

**Благодарности.** Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 15-13-20017).

## Список литературы

## References

1. Kozlov P.V., Remizov M.B., Logunov M.V., Koltyshev V.K. *Vopr. Radiats. Bezopasn.* **2013**, 2, 34–47.
2. *Chemical Separations in Nuclear Waste Management* (Choppin G.R., Khankhasayev M.K., Plendl H.S., Eds.). Battle Press, **2002**. 96 p.
3. Stepanov S.I., Boyarintsev A.V., Vazhenkov M.V., Myasoedov B.F., Nazarov E.O., Safiulina A.M., Tananaev I.G., So H.V., Chekmarev A.M., Civadze A.Yu. *Russ. J. Gen. Chem.* **2011**, 81, 1949–1959.
4. Moyer B.A., Birdwell J.F., Bonnesen P.V., Delmau L.H. Dordrecht: Springer, **2005**. 383 p.
5. Roach B.D., Neil W.J., Duncan, N.C., Laetitia H. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2014**, 2, 134–151.
6. Smirnov I.V., Stepanova E.S., Tyupina M.Yu., Ivinskaya N.M., Zaripov S.R., Kleshnina S.R., Solov'eva S.E., Antipin I.S. *Radiochemistry* **2016**, 4, 329–335.
7. Izatt Reed M., Christensen James J., Hawkins Richard T., *US Patent № 4,477,377*, October 16, **1984**.
8. Gutsche D., Dhawan B., No K., Muthukrishnan R. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 3782–3792.
9. Konovalov A.I., Antipin I.S. *Mendeleev Commun.* **2008**, 18, 229–237.
10. Zakharova L.Ya., Kudryashova Yu.R., Selivanova N.M., Voronin M.A., Ibragimova A.I., Solovieva S.E., Gubaidullin A.T., Litvinov A.I., Nizameev I.R., Kadirov M.K., Galyametdinov Yu.G., Antipin I.S., Konovalov A.I. *J. Membrane Sci.* **2010**, 364, 90–101.
11. Mustafina A.R., Zakharova L.Ya., Elistratova J.G., Ablakova Yu.R., Soloveva S.E., Antipin I.S., Konovalov A.I. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, 346, 405–413.
12. Kudryashova Yu.R., Valeeva F.G., Zakharova L.Ya., Solovieva S.E., Antipin I.S., Gubaidullin A.T., Konovalov A.I. *Colloid J.* **2012**, 74, 67–77.
13. Stoikov I.I., Yushkova E.A., Bukharaev A.A., Biziaev D.A., Ziganshina S.A., Zharov I.J. *Phys. Chem.* **2009**, 36, 15838–15844.
14. Stoikov I.I., Yushkova E.A., Zhukov A.Yu., Zharov I., Antipin I.S., Konovalov A.I. *Tetrahedron* **2008**, 32, 7489–7497.

Received 23.10.2016

Accepted 07.03.2017