

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
имени Н.С. ЕНИКОЛОВА РАН

На правах рукописи

Нестеров Сергей Владимирович

**Физико-химические аспекты радиационной стойкости стронций-
селективных макроциклических экстрагентов**

Специальность 1.4.13 Радиохимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора химических наук

Научный консультант:
Фельдман Владимир Исаевич,
профессор, доктор химических наук

Москва – 2026

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	17
<i>1.1 Стереои́зомерия дициклогексано́замещенных краун-эфиров. Очистка и выделение индивидуальных изомеров.....</i>	<i>17</i>
<i>1.2 Синтез макроциклических комплексов.....</i>	<i>27</i>
<i>1.2.1 Макроциклические комплексы 18К6 и ДЦГ18К6 с ионом гидроксония.....</i>	<i>28</i>
<i>1.2.2 Макроциклические комплексы с галогенидами и нитратами щелочноземельных металлов (ЩЗМ).....</i>	<i>32</i>
<i>1.2.3 Макроциклические комплексы, образующиеся при экстракции солей металлов растворами краун-эфиров в ионных жидкостях.....</i>	<i>35</i>
<i>1.3 Радиационная стойкость и радиационно-химические превращения дициклогексано́замещенных краун-эфиров и многокомпонентных композиций на их основе.....</i>	<i>37</i>
<i>1.3.1 Структура промежуточных продуктов радиолиза краун-эфиров.....</i>	<i>41</i>
<i>1.3.2 Конечные продукты радиолиза дициклогексано́замещенных краун-эфиров и многокомпонентных систем на их основе.....</i>	<i>50</i>
<i>1.3.3 Радиационная стойкость композиций на основе дициклогексано́замещенных краун-эфиров.....</i>	<i>62</i>
2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.....	75
<i>2.1 Реактивы, использованные в работе.....</i>	<i>75</i>
<i>2.2 Очистка и характеристика незамещенных краун-эфиров.....</i>	<i>76</i>
<i>2.3 Очистка ДЦГ18К6, разделение и характеристика его стереоизомеров.....</i>	<i>77</i>
<i>2.4 Синтез и характеристика макроциклических комплексов.....</i>	<i>80</i>
<i>2.4.1 Синтез комплексов 18К6 с солями ЩЗМ.....</i>	<i>80</i>

2.4.2 Синтез стереоизомерных комплексов ДЦГ18К6 с солями ЩЗМ.....	95
2.4.3 Синтез комплекса цис-анти-цис-ДЦГ18К6 с тетрафторборатом гидроксония.....	103
2.5 Подготовка образцов для ЭПР-спектроскопии.....	104
2.6 Облучение и дозиметрия.....	105
2.7 Определение g-факторов анализируемых сигналов.....	108
2.8 Определение концентрации парамагнитных центров в облучённых образцах и радиационно-химических выходов.....	110
3. МЕХАНИЗМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАДИОЛИЗА КРАУН-ЭФИРОВ...	112
3.1 Радиационно-химические превращения незамещенных краун-эфиров....	112
3.2 Радиационно-химические превращения ДЦГ18К6.....	121
3.3 Радиационно-химические превращения ДтБЦГ18К6.....	129
4. ЭФФЕКТЫ КОСВЕННОГО ДЕЙСТВИЯ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПРИ РАДИОЛИЗЕ ВОДНЫХ И ОКТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ДИЦИКЛОГЕКСАНОЗАМЕЩЕННЫХ КРАУН-ЭФИРОВ.....	133
4.1 Радиационно-химические превращения замороженных растворов ДЦГ18К6 в H ₂ O.....	133
4.2 Неаддитивные эффекты при низкотемпературном радиоллизе растворов ДТБЦГ18К6 в 1-октанолe.....	146
4.2.1 Радикальные продукты низкотемпературного (77 К) радиоллиза 1-октанола.....	149
4.2.2 Радикальные продукты низкотемпературного (77 К) радиоллиза растворов ДтБЦГ18К6 в 1-октанолe.....	152
ГЛАВА 5. КОНФОРМАЦИОННЫЙ И СТЕРЕОИЗОМЕРНЫЙ ЭФФЕКТЫ ПРИ РАДИОЛИЗЕ КОМПЛЕКСОВ ДЦГ18К6 С ХЛОРИДАМИ ЩЗМ.....	162
5.1 Радикальные продукты радиоллиза стереоизомерных комплексов ДЦГ18К6·MeCl ₂	164

5.2 Влияние катиона металла на пост-радиационный разрыв макроцикла....	171
5.3 Механизм радиационно-химических превращений комплексов ДЦГ18К6·MeCl ₂	177
5.4 Влияние стереоизомерии макроцикла на его радиационно-химическую деструкцию.....	182
5.5 Влияние конформации макроцикла на его радиационно-химическую деструкцию.....	185
ГЛАВА 6. ВЛИЯНИЕ КОНФОРМАЦИОННОГО ФАКТОРА НА РАННИХ СТАДИЯХ РАДИОЛИЗА КОМПЛЕКСОВ 18-КРАУН-6 С ГАЛОГЕНИДАМИ ЩЗМ.....	192
6.1 Радикальные продукты радиолиза комплексов 18К6·MeCl ₂ ·nH ₂ O.....	193
6.2 Влияние катиона ЩЗМ на разрыв макроцикла в комплексах 18К6·MeCl ₂ ·nH ₂ O.....	203
6.3 Влияние аниона на разрыв макроцикла в комплексах 18К6·SrA ₂ ·nH ₂ O.....	211
ГЛАВА 7. МЕХАНИЗМЫ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ КОМПЛЕКСОВ, МОДЕЛИРУЮЩИХ СОСТАВ МАКРОЦИКЛИЧЕСКОГО КОМПОНЕНТА СТРОНЦИЙ-СЕЛЕКТИВНЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ РАСТВОРОВ КРАУН-ЭФИРОВ.....	218
7.1 Радиолиз макроциклических комплексов с фторсодержащими солями стронция.....	218
7.1.1 Механизм радиолиза комплексов 18К6·Sr(XF _n) ₂	220
7.1.2 Структурные особенности радиационной стойкости макроцикла в комплексах 18К6·Sr(XF _n) ₂	229
7.2 Особенности радиационно-химических превращений макроциклических комплексов с бис(трифторметилсульфонил)имидами ЩЗМ.....	236
7.3 Низкотемпературный радиолиз макроциклических комплексов с нитратами ЩЗМ.....	250

7.3.1 Радикальные продукты радиолиза комплексов $18K6 \cdot Ba(NO_3)_2$ и <i>цис-син-цис</i> -ДЦГ $18K6 \cdot Me(NO_3)_2$	253
7.3.2 Пост-радиационные реакции, протекающие при разогреве облученных комплексов.....	263
7.4 Особенности радиационно-химических превращений комплекса <i>цис-анти-цис</i> -ДЦГ $18K6 \cdot H_3O^+ \cdot BF_4^-$	270
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	278
ВЫВОДЫ	287
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	289
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	290
ПРИЛОЖЕНИЕ	331
БЛАГОДАРНОСТИ	349

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Технологии переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ), существующие и разрабатываемые в настоящее время в России и странах с развитой атомной энергетикой, направлены на минимизацию количества образующихся радиоактивных отходов (РАО) и, в качестве конечной цели, на создание замкнутого топливного цикла [1-3]. Составной частью цикла переработки ОЯТ, после отделения трансурановых элементов, является фракционирование РАО, в качестве основных стадий которого рассматривается выделение минорных актинидов ($^{241-243}\text{Am}$ и $^{242-245}\text{Cm}$) и осколков деления, прежде всего радионуклидов ^{90}Sr и ^{137}Cs . Особенность последних двух элементов, с одной стороны, связана с относительно небольшими периодами их полураспада - 28,8 и 30,2 года [4], соответственно. С другой стороны, ^{90}Sr и ^{137}Cs вносят основной вклад в удельную активность и тепловыделение РАО. В частности, было показано, что тепловыделение фракции $\text{Cs} + \text{Sr}$ в пять раз выше, чем у фракции $\text{Am} + \text{Cm}$ [3]. С этой точки зрения экстракция изотопов стронция и цезия из перерабатываемых растворов ведет к существенному снижению объема и стоимости захоронения отходов. Дополнительная мотивация целесообразности селективного извлечения цезия и стронция, содержание которых, например, в ОЯТ реактора ВВЭР-1000 (при выгорании 50 ГВт·сут/т U) составляет до 4,4 кг/т [3], заключается в потенциальной возможности их последующего использования в виде коммерческих продуктов. Так, на основе ^{90}Sr можно создавать радиоизотопные термоэлектрические генераторы [5]. Кроме того, при радиоактивном распаде ^{90}Sr образуется мягкий β -эмиттер ^{90}Y , представляющий собой ключевой компонент радиофармпрепаратов применимых для лечения карциномы [6] и ревматоидного артрита [7].

Задачу селективного извлечения катионов стронция из нейтральных и азотнокислых водных растворов можно успешно решить, используя экстрагенты на основе 18-членных макроциклических полиэфиров или краун-эфиров (КЭ) [8-10]. Прежде всего, речь идет о дициклогексанозамещенных КЭ, таких как дициклогексано-18-краун-6 (ДЦГ18К6) и ди-*трет*-бутилциклогексано-18-краун-6 (ДтБЦГ18К6). Экстракционные системы, включающие в свой состав данные макроциклы, демонстрируют высокую эффективность и селективность извлечения Sr^{2+} из азотнокислых водных растворов

сложного солевого состава, в частности, в присутствии катионов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. Это обусловлено так называемым принципом «геометрического соответствия» [11], согласно которому максимальная катионсвязывающая способность КЭ достигается при совпадении размера полости макроцикла и диаметра катиона металла. К достоинствам ДЦГ18К6 и ДтБЦГ18К6, помимо комплексообразующей способности по отношению к Sr^{2+} , можно отнести хорошую растворимость в органических растворителях и относительно низкую растворимость в воде, химическую инертность, термостойкость, возможность управления процессами экстракции/реэкстракции путем варьирования pH водного раствора и т.д. Вместе с тем, важнейшим требованием, определяющим возможность практического применения краун-содержащих экстрагентов для извлечения радионуклидов и мотивирующим проведение исследований их радиационной стойкости и механизма радиолиза, является сохранение функциональных характеристик при воздействии высоких уровней ионизирующего излучения. Соответственно, установление фундаментальных закономерностей радиационно-химических превращений многокомпонентных макроциклических систем и разработка методологических подходов к оценке их радиационной стойкости представляет несомненную актуальность.

Степень разработанности темы

Исследования радиационной химии и радиационной стойкости КЭ и краун-содержащих экстракционных систем проводятся с начала 80-х годов прошлого века. К настоящему времени в литературе описаны три основных сценария радиационно-химической деструкции макроциклических систем. В первом считается, что доминирующим процессом радиолиза КЭ является его фрагментация с отрывом этиленоксидного(ых) звена(ьев). В рамках данного подхода предпринимались попытки идентифицировать структуру конечных продуктов радиолиза краун-эфиров, их комплексов с солями стронция и уранил-нитратом, а также растворов, симулирующих состав реальных макроциклических экстрагентов, и предложить механизм их образования, исходя из известных схем фрагментации макроциклов, протекающей при масс-спектрометрии электронного удара. При этом различия в механизмах и эффективности релаксации поглощенной энергии ионизирующего излучения (ИИ) молекулами КЭ, находящихся в газофазном и конденсированном состояниях, в расчет не

принимались. Два других сценария деструкции макроциклических экстрагентов основываются на оценке снижения эффективности извлечения стронция (коэффициента распределения стронция для экстракционной системы) в зависимости от поглощенной дозы и анализе его причин. В варианте химической деградации резкое ухудшение катионсвязывающей способности экстракционной системы объяснялось протонированием макроциклического лиганда кислотными продуктами радиолиза растворителя. В третьем варианте снижение комплексообразующей способности краун-эфира по отношению к катионам Sr^{2+} было приписано изменением его химической структуры вследствие присоединения к макроциклу продуктов радиолиза растворителя.

Следует отметить, что все три рассмотренные выше сценария не учитывают реальный многокомпонентный состав краун-содержащих систем и сложность радиационно-химических процессов, протекающих на различных стадиях радиолиза. В частности, игнорируются и практически не изучены процессы переноса поглощенной энергии между растворителем и макроциклом на физико-химической стадии превращений; вклад вторичных радикальных реакций в общий механизм процесса, например, взаимодействие продуктов радиолиза растворителя с нейтральной молекулой лиганда; принципиально иной, по сравнению со «свободным» краун-эфиром, характер радиационно-химических превращений макроциклических комплексов, образующихся в ходе экстракции катиона металла и т.д. В результате в настоящее время отсутствуют экспериментальные и теоретические инструменты, позволяющие корректно оценить и прогнозировать радиационную стойкость существующих и разрабатываемых стронций-селективных экстрагентов на основе краун-эфиров.

Цель и задачи работы

Общая цель диссертационной работы заключалась в установлении фундаментальных закономерностей радиационно-химических превращений краун-эфиров и многокомпонентных систем на их основе, протекающих на физико-химической и химической стадии радиолиза.

Задачи работы состояли в следующем:

- разработать методологические подходы к оценке радиационной стойкости незамещенных, дициклогексанозамещенных краун-эфиров и их комплексов с солями

ЩЗМ, моделирующих макроциклический компонент стронций-селективной экстракционной системы;

- исследовать эффекты косвенного действия ионизирующего излучения при радиолизе водных и октанольных растворов дициклогексанозамещенных краун-эфиров, получить экспериментальные данные о структуре основных парамагнитных продуктов в данных системах, установить вероятный механизм их образования и вторичных реакций, и оценить вклад взаимодействия продуктов радиолиза растворителя с макроциклическим лигандом в общий механизм процесса радиационно-химических превращений;

- исследовать влияние переноса поглощенной энергии между макроциклом и анионом на эффективность разрыва полиэфирного кольца на ранних стадиях радиолиза комплексов незамещенных и дициклогексанозамещенных краун-эфиров с галогенсодержащими солями ЩЗМ;

- оценить роль катиона металла в механизме пост-радиационного разрыва макроцикла комплексов ДЦГ18К6 с галогенсодержащими солями ЩЗМ;

- проанализировать влияние конформации и симметрии макроциклического лиганда на относительный выход разрыва полиэфирного кольца на ранних и пост-радиационных стадиях радиолиза комплексов 18-краун-6 и ДЦГ18К6 с галогенсодержащими солями ЩЗМ;

- исследовать особенности радиационно-химических превращений комплексов, моделирующих состав макроциклического компонента органической фазы, который образуется при экстракции радионуклидов растворами краун-эфиров в молекулярных растворителях и ионных жидкостях (ИЖ) с варьируемой гидрофобностью катиона.

Научная новизна

Впервые определена структура основных радикальных продуктов низкотемпературного (77 К) радиолиза незамещенных и дициклогексанозамещенных краун-эфиров, предложен механизм их образования и пост-радиационных превращений. Разработана методика количественного анализа вклада процесса разрыва макроцикла в общий механизм радиационно-химических превращений. Показано, что макроциклические радикалы образуются в реакции депротонирования первичных катион-радикалов из основного состояния, тогда как прекурсорами радикалов раскрытия

цикла, вероятно, являются катион-радикалы с избыточной энергией, достаточной для разрыва полиэфирной связи.

Определены радиационно-химические выходы радикальных продуктов радиолиза замороженных водных растворов ДЦГ18К6. Установлено, что сверхаддитивное накопление макроциклических $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ радикалов обусловлено реакцией полиэфирного кольца с ОН-радикалами в смешанной водно-органической фазе, при этом прямое действие ионизирующего излучения на сегрегированную фазу КЭ не играет заметной роли в общем механизме процесса.

Впервые изучены особенности радиационно-химической деструкции ДтБЦГ18К6 в матрице 1-октанола при 77 К. Показано, что радикалы разрыва полиэфирного кольца $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$ образуются исключительно в результате прямого действия ионизирующего излучения на ДтБЦГ18К6. Сверхаддитивное накопление макроциклических радикалов $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ обусловлено вторичной реакцией нейтральных молекул ДтБЦГ18К6 с "серединными" алкильными радикалами, образующимися из 1-октанола.

Впервые систематически исследован механизм радиолиза комплексов 18-краун-6 (18К6) с галогенидами щелочноземельных металлов. Показано, что разница потенциалов ионизации (ПИ) краун-эфира и аниона является существенным параметром, определяющим направление радиационно-химических превращений комплексов. В комплексах с низким ПИ аниона происходит перенос положительного заряда ("дырки") с первичного макроциклического катион-радикала на анионный компонент. Это защищает краун-эфир от деструкции на ранних стадиях радиолиза. Эффективность защиты зависит от конформации макроцикла и снижается при переходе от комплексов с высокой D_{3d} симметрией полиэфирного кольца к соединениям с искаженной C_2 и D_2 симметрией. Впервые предложено использовать предварительный конформационный анализ комплексов для предсказания устойчивости макроцикла к разрыву, протекающему на ранних стадиях.

Впервые получены экспериментальные данные, свидетельствующие о влиянии стереоизомерии макроцикла на радиационно-химический выход продуктов разрыва полиэфирного кольца при низкотемпературном радиолизе ДЦГ18К6 и его комплексов с галогенидами ЩЗМ. *Анти*-конформация макроцикла обладает более низкой радиационной стойкостью к разрыву по сравнению с *син*-конформацией.

Установлены закономерности радиолиза комплексов ДЦГ18К6 с галогенидами ЦЗМ. Несимметричная, искаженная конформация макроцикла в комплексах с катионами кальция более восприимчива к разрыву С–О связи с образованием $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$ радикалов на ранних стадиях радиолиза. На пост-радиационной стадии радиолиза комплексов обнаружен дополнительный канал деструкции макроцикла – разрыв С–О связи локализован между атомом кислорода, ближайшим к циклогексильному заместителю, и метиленовой группой полиэфирного кольца и ведет к образованию ациклических радикалов циклогексанонильного типа.

Впервые изучены особенности радиолиза макроциклических комплексов с нитратами ЦЗМ. В составе радикальных продуктов радиолиза таких соединений доминируют NO_3^{2-} дианионы, образующиеся в результате акцептирования вторичных электронов. Таким образом, показано, что NO_3^- анионы обеспечивают эффективную защиту макроцикла от радиолитической деструкции. С ростом поглощенной дозы защитное действие анионов NO_3^- ослабевает вследствие их радиационно-химической конверсии, и заметный вклад в общий механизм процесса начинает вносить реакция депротонирования первичных макроциклических катион-радикалов, приводящая к образованию радикалов $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$. На пост-радиационной стадии радиолиза гибель NO_3^{2-} дианионов, обусловленная реакцией восстановления макроциклическими катионами, сопровождается накоплением макроциклических радикалов.

Продемонстрировано существенное увеличение радиационно-химического выхода радикальных продуктов при радиолизе протонированного ДЦГ18К6 по сравнению со свободным лигандом. Увеличение выхода макроциклических радикалов связано с эффективным акцептированием вторичных электронов катионом гидроксония, образованием атомарного водорода и его последующими вторичными реакциями с нейтральной молекулой краун-эфира.

Систематическое изучение радиолиза макроциклических комплексов позволило предложить три основных сценария, моделирующих радиационно-химические превращения краун-содержащего компонента органической фазы при использовании растворов КЭ в молекулярных растворителях и ионных жидкостях для экстракции радионуклида ^{90}Sr , и впервые сформулировать основные закономерности радиолитической деструкции многокомпонентных систем на основе краун-эфиров.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные в ходе выполнения диссертационной работы данные позволили оценить вклад эффектов косвенного действия излучения и конформации молекулы в механизм радиационно-химических превращений макроциклов в растворах и комплексах с солями щелочно-земельных металлов, и связать потенциал ионизации анионного компонента комплекса, реакционную способность продуктов его радиолиза по отношению к макроциклической молекуле и тип симметрии макроцикла, с радиационной стойкостью полиэфирного кольца к разрыву. Такая информация необходима для развития фундаментальной радиационной химии макроциклических систем и обеспечивает научную значимость работы. Установленные закономерности радиационно-химических превращений КЭ в "свободном" состоянии, в растворах и в виде макроциклических комплексов важны для понимания, корректного описания и анализа процессов деструкции реальных краун-содержащих систем, подвергающихся воздействию ионизирующего излучения. Это позволяет оценить и прогнозировать радиационную стойкость существующих макроциклических экстрагентов *a priori*, открывает возможность целенаправленной разработки новых радиационно-стойких макроциклов и систем на их основе и, таким образом, определяет практическую значимость работы. Так, при радиолизе концентрированных растворов КЭ в разбавителях с потенциалом ионизации превышающим или равным ПИ макроцикла, таких как разветвленные алканы и одноатомные алифатические спирты с высокой молекулярной массой, существенный вклад в общий механизм деструкции лиганда будет вносить разрыв С-О связи полиэфирного кольца, инициируемый в результате прямого действия ИИ на макроциклический компонент. Примерами таких систем являются экстракционно-хроматографический материал Sr_Resin и альтернативные, существующие и разрабатываемые в настоящее время импрегнаты на основе растворов ДтБЦГ18К6 в C₈-C₁₀ алифатических спиртах. В условиях насыщения краун-содержащего экстрагента катионами стронция радиационная стойкость макроциклического компонента, в зависимости от механизма экстракции катиона краун-эфиром (перенос нейтрального комплекса в случае молекулярного растворителя и "гидрофобной" ионной жидкости или катионный обмен для "гидрофильной" ионной жидкости), будет определяться совокупностью влияния нескольких факторов, в частности, потенциалами ионизации аниона и макроцикла, реакционной способности промежуточных и конечных продуктов

радиолиза аниона и конформацией краун-эфира. Соответственно, в результате предварительного анализа химического состава макроциклической системы и вклада конкретного фактора в общий механизм процесса можно предсказать радиационную защиту полиэфирного лиганда или усиление его деструкции.

Методология и методы исследования

Методологический подход к оценке радиационной стойкости стронций-селективных краун-содержащих экстрагентов, впервые реализованный при выполнении настоящей работы, включал в себя: выбор соединений, моделирующих состав макроциклического компонента органической фазы на различных стадиях экстракционного процесса; облучение данных соединений с использованием «внешних» источников ионизирующего излучения для имитации условий радиационного воздействия на макроциклический экстрагент при переработке ОЯТ и РАО; использование низких температур (азотного диапазона) при облучении для стабилизации радикалов, представляющих собой высоко реакционноспособные промежуточные продукты; идентификацию структуры радикалов и изучение механизма их вторичных реакций методом ЭПР-спектроскопии с целью последовательной симуляции ранних и пост-радиационных стадий радиолиза; и, на основании анализа полученных результатов, установление механизма радиационно-химической деструкции модельных макроциклических соединений. Реализация данного методологического подхода позволила выявить основные закономерности радиолитических превращений многокомпонентных краун-содержащих систем. Это дает возможность предсказать состав ключевых конечных продуктов радиолиза стронций-селективных экстрагентов и изменение функциональных характеристик макроциклических систем под действием ИИ.

Методика эксперимента включала в себя очистку исходных макроциклов, выделение индивидуальных *цис-син-цис*- и *цис-анти-цис*-изомеров ДЦГ18К6, синтез их комплексов с солями ЩЗМ, характеристику химической структуры и состава полученных соединений методами ЯМР-, ИК-спектроскопии и ДСК/ТГА, и изучение механизма радиационно-химических превращений макроциклических систем в условиях стационарного низкотемпературного ($T=77$ К) радиолиза с использованием γ - и рентгеновского излучения. Структуру радикальных продуктов радиолиза определяли ЭПР-спектроскопией в температурном диапазоне от 77 К до 250 К, обеспечивающем

стабилизацию и контролируемую диффузию радикальных центров в матрицах "свободных" КЭ, их растворов и макроциклических комплексов с солями ЦЗМ. Была разработана методика «селективного» отжига радикалов, позволяющая количественно оценить вклад радикалов разрыва полиэфирного кольца КЭ в общий состав продуктов радиолита макроциклических систем, которая в сочетании с конформационным анализом макроциклических комплексов методами ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием и рентгеноструктурного анализа (РСА) позволила решить поставленные в диссертационной работе задачи.

Положения, выносимые на защиту

1. Предложенная общая методология оценки радиационной стойкости многокомпонентных макроциклических систем позволяет прогнозировать поведение краун-содержащих экстрагентов в полях ионизирующих излучений.
2. Радикальные продукты низкотемпературного радиолита стронций-селективных краун-эфиров образуются в результате реакций первичных макроциклических катион-радикалов в различных состояниях, а также реакций атомов водорода с молекулой макроцикла.
3. Неаддитивное образование макроциклических радикалов при радиолите замороженных растворов дициклогексанозамещенных краун-эфиров в воде и октанолу обусловлено реакцией полиэфирного кольца с радикальными продуктами, образовавшимися из растворителя.
4. Протонирование ДЦГ18К6 при взаимодействии с азотной кислотой или кислыми конечными продуктами радиолита галогенированных растворителей приводит к усилению его радиационно-химической деструкции.
5. Защита макроцикла от разрыва на ранних стадиях радиолита комплексов 18-краун-6 и ДЦГ18К6 с галогенсодержащими солями ЦЗМ обусловлена передачей положительного заряда от первичного макроциклического катион-радикала на галогенид-анион. Искажение симметрии макроцикла снижает его устойчивость к разрыву.
6. Включение катиона металла в макроциклическую полость комплексов ДЦГ18К6 с галогенидами ЦЗМ приводит к появлению дополнительного канала деструкции в

результате перегруппировки радикала с разрывом макроцикла на пост-радиационной стадии радиолиза.

7. Радиационная стойкость макроциклического компонента стронций-селективных экстрагентов на основе растворов краун-эфиров в молекулярных растворителях и ионных жидкостях определяется механизмом переноса катиона металла в органическую фазу.

Степень достоверности

Достоверность результатов работы была обеспечена реализованным комплексным подходом, который включал в себя очистку исходных макроциклов; выделение индивидуальных изомеров ДЦГ18К6; синтез их комплексов с солями ЩЗМ, использование методов ЯМР-, ИК-спектроскопии и ДСК/ТГА для характеристики химической структуры и состава полученных соединений; изучение структуры, механизма образования и последующих превращений радикальных продуктов низкотемпературного радиолиза макроциклических систем методом ЭПР-спектроскопии; конформационный анализ синтезированных соединений методами ИК-спектроскопии и РСА; многократное проведение количественных экспериментов с целью достижения сходимости данных и статистическую обработку полученных результатов.

Апробация работы

Результаты работы докладывались на международных и всероссийских конференциях: 23, 24, 26 и 30 Миллеровских конференциях по радиационной химии (Беловеж, Польша, 2003; Ла-Лонд-ле-Мор, Франция, 2005; Кéстхей, Венгрия, 2009, Сицилия, Италия, 2017), 3, 4 и 5 Азиатско-Тихоокеанских Симпозиумах по Радиационной химии (Лонавала, Индия, 2010, Хуаншань, Китай, 2012 и Токио, Япония, 2014), 12 и 13 Тиханьских симпозиумах по радиационной химии (Залакарош, 2011 и Балатональмади, 2015, Венгрия), VI Российской конференции «Актуальные проблемы химии высоких энергий» (Москва, 2015), XVIII, XXI и XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007; Санкт-Петербург, 2019; Федеральная территория «Сириус», 2024); XI Российской конференции «Радиохимия 2025» (г. Красноярск, 2025). Интеллектуальные права автора защищены патентами РФ № 2232784 от 20 июля 2004 года и № 2657443 от 13.06.2018.

Личный вклад автора

Вклад автора заключался в выборе направления исследований, формулировке цели работы и постановке задач, обзоре литературы, разработке и апробации методик эксперимента, проведении радиационно-химических исследований и конформационного анализа лично или с соавторами под его руководством, обработке, интерпретации и обобщении полученных результатов, установлении механизмов радиационно-химических превращений краун-содержащих систем, формулировке выносимых на защиту положений и выводов. Личный вклад автора в совместные публикации основополагающий. При со-руководстве автора настоящей работы была защищена диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.09-химия высоких энергий.

Соответствие паспорту специальности

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.13. «Радиохимия» (химические науки) по направлению исследований:

- Химические процессы, инициированные ядерными превращениями и ядерными реакциями (п. 3).
- Методы выделения, разделения и очистки радиоактивных элементов и изотопов. Экстракционные, сорбционные, электрохимические, хроматографические процессы разделения в радиохимии (п. 5).
- Научные основы радиохимической технологии и проблемы обращения с радиоактивными отходами (п. 8).

Публикации

Основные результаты, положения и выводы диссертации изложены в 30 публикациях, в том числе 28 статьях общим объемом 25,2 усл. п.л., опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в МГУ имени М.В. Ломоносова по специальности и отрасли науки.

Структура и объем диссертации

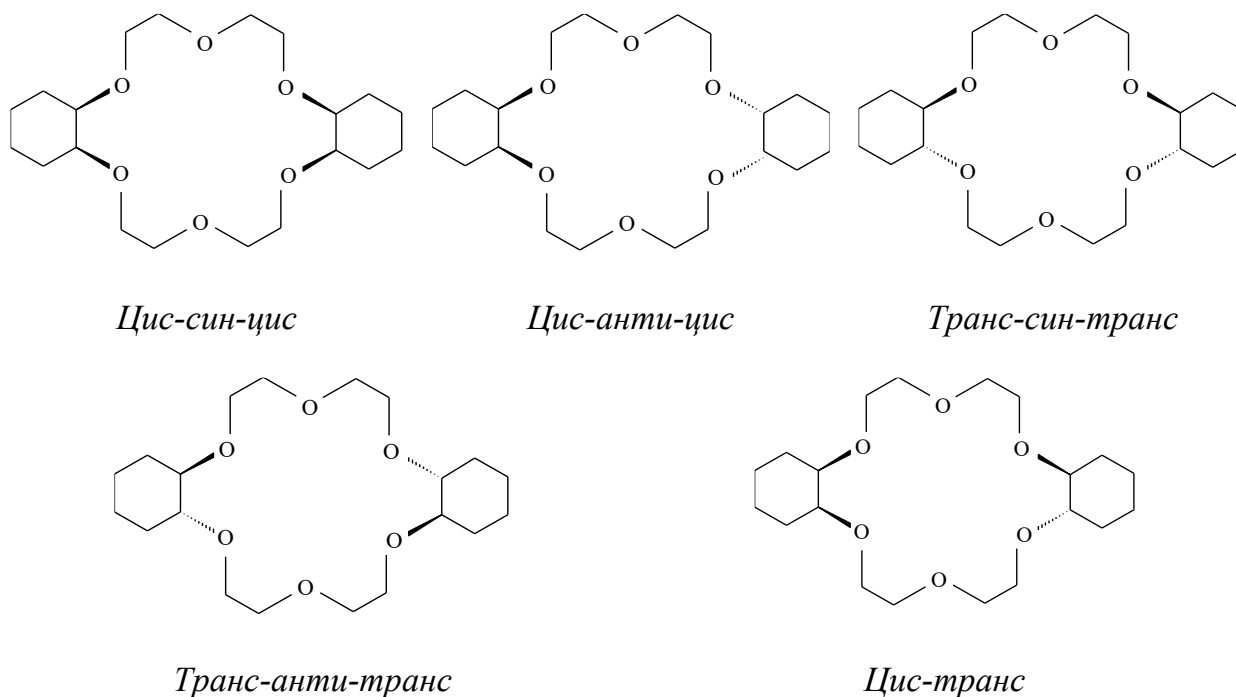
Диссертация состоит из введения, обзора литературы, методики эксперимента, 7 глав основной части, заключения и выводов. Работа изложена на 349 страницах, содержит

95 рисунков, 11 схем, 26 таблиц и приложение (32 рисунка). Список литературы включает в себя 335 наименований.

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Стереоизомерия дициклогексанозамещенных краун-эфиров - очистка и выделение индивидуальных изомеров

Стереоизомерия молекулы является специфической особенностью дициклогексанозамещенных краун-эфиров (ДЦГ18К6 и ДтБЦГ18К6), которая влияет на их функциональные характеристики. На ранних стадиях развития химии макроциклических полиэфиров было теоретически предсказано существование пяти стереоизомеров ДЦГ18К6 [12-15]. Структурные отличия для молекулы данного КЭ проявляются в положениях циклогексильных заместителей относительно плоскости полиэфирного кольца (“кресло” (*анти*) или “ванна” (*син*)), а также в *цис-транс*-положениях связей С-О, связанных с циклогексильным фрагментом:



Стереоизомеры ДЦГ18К6

Позднее все пять изомеров были синтезированы, выделены и охарактеризованы [16-20]. Оказалось, что физические (температуры плавления, растворимости в органических растворителях и воде) и спектроскопические характеристики выделенных соединений существенно отличаются (Таблица 1).

Таблица 1 – Температуры плавления ($T_{\text{пл.}}$), ЯМР- и ИК-спектры стереоизомеров ДЦГ18К6

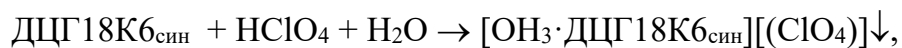
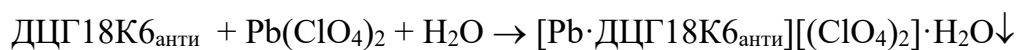
Изомер ДЦГ18К6	ЯМР	ИК (C-O-C), см^{-1}	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$
<i>Цис-син-цис</i>	^{13}C ЯМР (50,323 МГц) δ (CDCl_3) 21,98; 27,51; 67,96; 71,12; 77,50 [21]; ^{13}C ЯМР (50,323 МГц) δ (CCl_4) 22,00; 27,76; 68,29; 70,71; 77,34 [22]	1153, 1131, 1105 [23]	61-62 [23, 24] 61,2 [25]
<i>Цис-анти-цис</i>	^{13}C ЯМР (50,323 МГц) δ (CDCl_3) 22,00; 27,59; 67,88; 70,51; 77,25 [21]; ^{13}C ЯМР (50,323 МГц) δ (CCl_4) 21,99; 27,74; 68,10; 70,28; 77,31 [22]	1155, 1131, 1124, 1105, 1094 [23]	69-70 [23, 24] 69,7 [25]
<i>Транс-син-транс</i>	^1H ЯМР (CDCl_3) 6,10-6,41; 6,66-6,93; 7,80-9,00 [26]; ^1H ЯМР (500 МГц) δ (CDCl_3) 1,13-1,24 (м, 8H); 1,65-1,67 (м, 4H); 1,98-2,03 (м, 4H); 3,17-3,22 (м, 4H); 3,62-3,75 (м, 12H); 3,79-3,84 (м, 4H) [18]; ^{13}C ЯМР (50,323 МГц) δ (CDCl_3) 23,99; 30,59; 69,96; 70,61; 82,17 [21]; ^{13}C ЯМР (126 МГц) δ (CDCl_3) 24,06; 30,66; 69,02; 70,64; 82,24 [18].	1145, 1131, 1120, 1102 [23]	118-119 [23] 118-120 [17] 117,1 [25]
<i>Транс-анти-транс</i>	^1H ЯМР (CDCl_3) 5,84-6,44; 6,70-6,95; 7,80-9,00 [26]; ^1H ЯМР (CDCl_3) 5,9-6,5 (м, 16H); 6,84 (м, 4H); 8,03 (м, 4H); 8,33 (м, 4H); 8,82 (м, 8H) [27]; ^1H ЯМР (500 МГц) δ (CDCl_3) 1,14-1,25 (м, 8H); 1,65-1,67 (м, 4H); 2,00-2,02 (м, 4H); 3,13-3,18 (м, 4H); 3,64-3,74 (м, 12H); 3,88-3,93 (м, 4H) [18]; ^{13}C ЯМР (126 МГц) δ (CDCl_3) 24,18; 30,91; 69,92; 70,89; 82,73 [18].	-	77-80 [27] 68-70 [19] 64,0 [25]
<i>Цис-транс</i>	^1H ЯМР (500 МГц) δ (CDCl_3) 1,14-1,30 (м, 6H); 1,43-1,45 (м, 2H); 1,56-1,63 (м, 2H); 1,65-1,67 (м, 2H); 1,82-1,86 (м, 2H); 2,00-2,02 (м, 4H); 3,12-3,17 (м, 1H); 3,19-3,23 (м, 1H); 3,51-3,52 (м, 1H); 3,56-3,58 (м, 1H); 3,62-3,77 (м, 14H); 3,81-3,89 (м, 2H); ^{13}C ЯМР (126 МГц) δ (CDCl_3) 21,83; 23,87; 27,31; 27,44; 30,57; 30,60; 67,66; 68,08; 69,22; 69,43; 70,39; 70,58; 70,71; 82,22; 82,47 [20].	1108 [20]	-36,8 [25]

Так, было показано, что наилучшей комплексообразующей и экстракционной способностью к катионам стронция обладают *цис-син-цис*-ДЦГ18К6 и ДтБЦГ18К6, обогащенный по *цис-син-цис*-изомеру [28, 29].

Изменение условий синтеза дициклогексанозамещенных краун-эфиров, например падение давления водорода в ходе гидрирования дибензозамещенного прекурсора, потеря активности катализатора и т. п., приводит к снижению содержания *цис-син-цис*-изомера и, соответственно, ухудшению функциональных характеристик конечного продукта. Это свидетельствует о необходимости контроля его чистоты и стереоизомерного состава. Другими словами, для эффективного применения данных КЭ в радиохимической технологии одним из ключевых условий является разработка методик очистки целевого макроцикла (от побочных продуктов и непрореагировавшего прекурсора) и разделения его индивидуальных стереоизомеров. Без осуществления таких предварительных стадий результаты сравнения экспериментальных данных, полученных в ходе экстракционных или сорбционных испытаний систем на основе ДЦГ18К6 и ДтБЦГ18К6, не будут достоверными. Это можно проиллюстрировать данными работы [30], в которой было проведено сравнение экстракционной способности двух образцов ДтБЦГ18К6, приобретенных у разных компаний (Eichrom Industries и Parish Chemical Company). Несмотря на то, что чистота КЭ, заявленная этими производителями, была одинакова, коэффициенты распределения стронция D_{Sr} при его экстракции из азотнокислых растворов отличались почти в 3 раза.

Впервые детальная процедура разделения изомеров ДЦГ18К6, основанная на колоночной хроматографии краун-эфира на Al_2O_3 , была описана в работе [31]. *Цис-син-цис*-изомер элюировали из колонки смесью диэтилового эфира/н-гексана с последующим испарением растворителя, перекристаллизацией, повторной обработкой продукта колоночной хроматографией и перекристаллизацией из н-гексана при 0°C. Остаток, удержанный в колонке, вымывали метанолом, растворитель выпаривали и продукт дважды перекристаллизовывали из н-гексана, получая *цис-анти-цис*-изомер. Очевидно, что предложенный в процитированной работе способ разделения стереоизомеров представлял собой сложную, многостадийную и трудоемкую процедуру.

Позднее была опубликована очень эффективная методика разделения *цис-син-цис*- и *цис-анти-цис*-изомеров ДЦГ18К6, основанная на существенной разнице в растворимости их комплексов с перхлоратами свинца и гидроксония в воде [12]:



где ДЦГ18К6_{син} и ДЦГ18К6_{анти} представляют *цис-син-цис*- и *цис-анти-цис*-изомеры, соответственно.

В качестве преимущества следует отметить более высокие выходы индивидуальных изомеров по сравнению с описанным выше хроматографическим методом.

Модифицирование перхлоратного метода, позволяющее выделять все изомеры ДЦГ18К6 из продукта гидрирования дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6), было предложено академиком Ласкориным с сотрудниками [23, 32]. Было обнаружено, что каждый отдельный стереоизомер образует комплексы состава 1:1 с перхлоратом гидроксония в определенном диапазоне концентраций хлорной кислоты. Предложенная процедура разделения включала приготовление раствора, содержащего продукт гидрирования ДБ18К6 в гексане, толуоле или CCl_4 , с концентрацией в диапазоне 0,2-0,8 М. Далее при комнатной температуре осуществляли контакт приготовленного раствора с водным раствором HClO_4 , при этом концентрацию кислоты дискретно увеличивали от 1,0 М до 4,5 М. Комплекс ДЦГ18К6 с хлорной кислотой осаждался на границе раздела фаз, его отделяли, а жидкую фазу передавали на следующую стадию. Результаты разделения изомеров посредством комплексообразования с хлорной кислотой при ступенчатом увеличении ее концентрации приведены в таблице 2.

Годом позже теми же авторами был разработан метод жидкостной хроматографии высокого давления, позволяющий делить стереоизомеры ДЦГ18К6 и количественно определять изомерный состав [16]. В качестве стационарной фазы использовали сорбенты Zorbax NH2, Zorbax C-8 и Zorbax ODS, а элюирование проводили смесями ацетонитрил/вода или н-пропанол/вода. Было выделено пять изомеров ДЦГ18К6, время удерживания которых варьировалось следующим образом: *цис-син-цис* > *цис-анти-цис* > *цис-транс* > *транс-син-транс* > *транс-анти-транс*. Оптимальная температура

разделения смеси составляла 35°C. Было продемонстрировано, что состав элюента оказывал сильное влияние на эффективность разделения изомеров в отличие от природы носителя. По мнению авторов данной методики, она подходит для анализа изомерного состава ДЦГ18К6, полученного каталитическим гидрированием ДБ18К6 на никеле Ренея.

Таблица 2 – Результаты разделения изомеров с постепенным увеличением концентрации HClO_4 [23]

Стадия	Концентрация HClO_4	Раствор для разделения	Состав твердой фазы
I	1,0 М	Исходный раствор	95% <i>цис-син-цис</i>
II	1,2 М	Раствор со стадии I	Промежуточная фракция
III	1,4 М	Раствор со стадии II	94% <i>цис-анти-цис</i> , 1,5% <i>транс-син-транс</i> , 1,0% <i>транс-анти-транс</i> и 3,5% <i>цис-транс</i>
IV	1,7 М	Раствор со стадии III	Промежуточная фракция
V	2,2 М	Раствор со стадии IV	71,0% <i>цис-транс</i> , 12,8% <i>цис-анти-цис</i> , 12,4% <i>транс-син-транс</i> и 3,8% <i>транс-анти-транс</i>
VI	2,7 М	Раствор со стадии V	91,5% <i>транс-син-транс</i> , 3,8% <i>цис-транс</i> и 4,7% <i>транс-анти-транс</i>
VII	3,2 М	Раствор со стадии VI	Промежуточная фракция
VIII	4,5 М	Промежуточная фракция со стадии VII	88,0% <i>транс-анти-транс</i> и 12,0% <i>цис-транс</i>

Позднее было показано, что для разделения стереоизомеров ДЦГ18К6, а также их качественного и количественного определения в конечном продукте гидрирования исходного ДБ18К6 можно использовать метод тонкослойной хроматографии на пластинах, изготовленных из силикагеля и оксида алюминия [33]. Наилучшие результаты были получены для элюента, представляющего собой смесь хлороформ/этанол (9:1). Для количественного выделения *цис-син-цис*- и *цис-анти-цис*-изомеров ДЦГ18К6 из реакционной смеси, полученной гидрированием ДБ18К6, было предложено использовать фракционную кристаллизацию из бензина “Нефрас С2 80/120” (бензин “Галоша”) [34]. *Цис-анти-цис*- и *цис-син-цис*-изомеры осаждались при 20-25°C и -5-10°C, соответственно. Описан метод выделения *цис*-стереоизомеров ДЦГ18К6 посредством комплексообразования с хлоридом кальция [35]. Неочищенный продукт гидрирования ДБ18К6, содержащий смесь изомеров ДЦГ18К6 и примеси, растворяли в хлороформе с последующим добавлением CaCl_2 в избыточном количестве по отношению к КЭ. После перемешивания при 50°C в течение нескольких часов нерастворившийся хлорид кальция

отфильтровывали, хлороформ отгоняли, а остаток суспендировали в ацетоне. Макроциклические комплексы с CaCl_2 отделяли и после промывки и сушки разлагали водой с получением смеси *цис-син-цис*- и *цис-анти-цис*-изомеров ДЦГ18К6 с выходом выше 92%.

Был описан способ очистки ДЦГ18К6 от прекурсора и побочных продуктов гидрирования, основанный на образовании нерастворимого комплекса данного макроцикла с метандисульфонатом бария ($\text{CH}_2(\text{SO}_3)_2\text{Ba}$) [36]. К 0,1 раствору ДЦГ18К6 в метаноле добавляли 1,5 эквивалента $\text{CH}_2(\text{SO}_3)_2\text{Ba}$. Полученную суспензию перемешивали в течение ночи, выпавший комплекс отфильтровывали и сушили при комнатной температуре под вакуумом. Для разрушения комплекса предлагалось использовать две процедуры. В первом варианте, твердый комплекс обрабатывали небольшим избытком 0,2 М раствора этилендиаминтетраацетата натрия с последующей экстракцией высвобожденного КЭ хлороформом. Во втором варианте, который оказался более эффективным с точки зрения выхода конечного продукта, комплекс разрушали его кипячением с ацетонитрилом или нитрометаном в аппарате Сокслета.

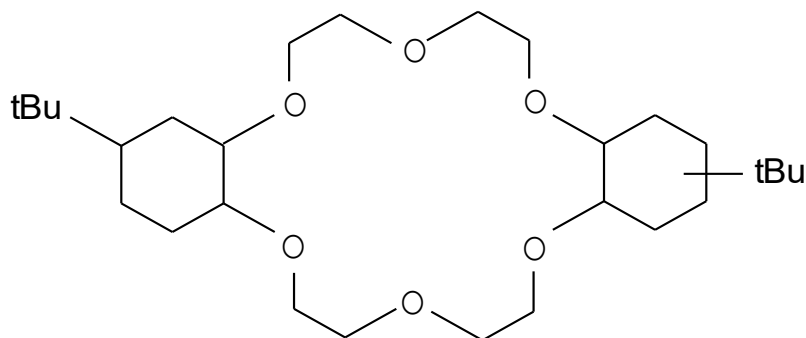
Была предложена методика разделения *цис-син-цис* и *цис-анти-цис*-изомеров ДЦГ18К6, основанная на различной растворимости макроциклических комплексов с нитратом уранила $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ [37, 38]. Смесь изомеров растворяли в гептане и часть *цис-анти-цис*-изомера отделяли перекристаллизацией при комнатной температуре. Полученный раствор выпаривали, затем последовательно добавляли гептан и нитрат уранила (в избытке по отношению к *цис-анти-цис*-изомеру). При этом практически все изомеры ДЦГ18К6, за исключением *цис-син-цис*-изомера, осаждались в виде комплексов с $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. Осадок отделяли и из раствора извлекали чистый *цис-син-цис*-изомер. *Цис-анти-цис*-изомер выделяли следующим образом. Осадок, представляющий собой комплекс КЭ с нитратом уранила, обрабатывали смесью воды и хлороформа, органическую фазу сушили над безводным MgSO_4 , фильтровали и растворитель выпаривали под вакуумом, получая *цис-анти-цис*-изомер. Вышеупомянутая процедура дала *цис-син-цис*-изомер ДЦГ18К6 с чистотой выше 99%.

Были описаны методики выделения *цис*-изомеров ДЦГ18К6 из неочищенного продукта гидрирования ДБ18К6 и последующего разделения *цис-анти-цис*- и *цис-син-цис*-изомеров [39-47], основанные на способности пространственно затрудненных

полярных органических молекул образовывать макроциклические комплексы исключительно с *цис-анти-цис*-изомером ДЦГ18К6 [40]. Циклогексильные группы *цис-син-цис*-изомера, расположенные с одной стороны плоскости полиэфирного кольца, создают стерические помехи для взаимодействия макроцикла с гостевой молекулой, поэтому комплекс в этом случае не образуется. В качестве стерически затрудненных соединений было предложено использовать 2-нитроанилин ($\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$) и 2,4-динитроанилин ($(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$) [39, 45], аминосульфоновую кислоту ($\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH}$) [44], 4-аминобензолсульфонамид ($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$) [41, 45, 46], 4-аминобензойную кислоту ($\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$) [46] и малеиновый ангидрид ($\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$) [42]. Процедура разделения изомеров была достаточно простой и состояла из селективного образования и кристаллизации комплексов *цис-анти-цис*-изомеров ДЦГ18К6 с молекулой «гостя» и последующего разложения комплекса соляной кислотой. Выходы изомеров находились в диапазоне 30-40 % в зависимости от природы соединения «гостя». Так, неочищенный продукт каталитического гидрирования ДБ18К6 растворяли в изопропанолу и к полученному раствору добавляли водный раствор аминосульфоновой кислоты при температурах в диапазоне от 70 до 80°C [43, 47]. После охлаждения реакционной смеси до 10-15°C осаждался кристаллический комплекс *цис*-изомеров ДЦГ18К6. Осадок отделяли, промывали изопропанолом, растворяли в водном растворе Na_2CO_3 и экстрагировали хлороформом. Органическую фазу промывали (водой и разбавленной HCl и вновь водой), сушили и выпаривали с получением твердого остатка. Выход *цис*-изомеров составил 96%. Разделение *цис-син-цис*- и *цис-анти-цис*-изомеров можно проиллюстрировать на примере использования 4-аминобензолсульфонамида в качестве стерически затрудненного гостя [45]. На первом этапе *цис*-изомеры выделяли растворением неочищенного КЭ и 4-аминобензойной кислоты в этаноле или 2-пропанолу при температуре кипения растворителя. При охлаждении реакционной смеси выпадали кристаллы комплексов с *цис*-изомерами, и их разлагали обработкой соляной кислотой при 45°C. Полученную смесь изомеров добавляли в кипящий раствор 4-аминобензолсульфонамида в этаноле и охлаждали до выпадения кристаллической массы (комплекс *цис-анти-цис*-изомера), которую растворяли в 5 %-ной соляной кислоте при 40°C. Свободный *цис-анти-цис*-изомер выделяли экстракцией хлороформом с последующей промывкой и перекристаллизацией из гептана. *Цис-син-цис*-изомер выделяли из маточного раствора, оставшегося после кристаллизации комплекса с 4-аминобензолсульфонамидом, путем

добавления хлороформа, фильтрования, промывки, удаления растворителя и перекристаллизации остатка из диэтилового эфира. Выходы *цис-анти-цис-* и *цис-син-цис-* изомеров ДЦГ18К6 составили 48 % и 32 %, соответственно.

Стереоизомерный состав ДтБЦГ18К6 является более сложным из-за двух *трет-*бутильных заместителей в циклогексановых кольцах. Было предсказано, что молекула ДтБЦГ18К6 может иметь 128 различных изомерных форм и также, как для ДЦГ18К6, *цис-син-цис-*ДтБЦГ18К6 будет образовывать наиболее термодинамически стабильный комплекс с катионом стронция [48].



4,4'(5')-Ди-*трет*-бутилциклогексано-18-краун-6

До настоящего времени индивидуальные изомеры ДтБЦГ18К6 не выделены. В подавляющем большинстве работ, связанных с использованием данного КЭ для создания экстракционных или сорбционных систем для селективного извлечения стронция, использовался макроцикл, полученный непосредственно после синтеза, без предварительной обработки. Исключением являются работы, выполненные в Аргоннской национальной лаборатории, США, в которых ДтБЦГ18К6 обогащали по наиболее предпочтительному *цис-син-цис-*изомеру, при этом количественным критерием обогащения являлся коэффициент распределения стронция (D_{Sr}), измеряемый при тестировании экстракционных систем его основе. Так, для очистки/обогащения ДтБЦГ18К6 была предложена колоночная хроматография на модифицированном силикагеле и селективное осаждение изомеров хлорной кислотой [49]. Эти экспериментальные подходы можно рассматривать как дальнейшее развитие исследований академика Ласкорина [16, 23, 32]. При обогащении методом колоночной хроматографии в качестве стационарной фазы использовали силикагель, модифицированный аминопропильными группами, а элюирование ДтБЦГ18К6 проводили 10 % об. раствором метанола в ацетонитриле. Оказалось, что оба подхода

позволяют значительно увеличить значение D_{Sr} . В частности, обработка раствора ДтБЦГ18К6 в гексане 0,25 М HClO_4 привела к получению краун-эфира с D_{Sr} 6,01 по сравнению с 3,47 для исходного, неочищенного образца.

Следует отметить, что «перхлоратный» метод очистки [23, 32, 49] трудно масштабировать из-за проблем, связанных с использованием хлорной кислоты и перхлоратов (которые являются сильными окислителями и взрывоопасными соединениями), низкими выходами и длительной продолжительностью обработки. Поэтому, для преодоления вышеупомянутых недостатков были предложены три способа отделения ДтБЦГ18К6 от дибензозамещенного прекурсора (ДтББ18К6) и побочных продуктов его гидрированием [48]: (1) очистка путем прямого осаждения макроциклического комплекса с SrCl_2 , (2) очистка путем индуцированного осаждения макроциклического комплекса SrCl_2 и (3) очистка экстракцией растворителем с образованием третьей фазы. Все три метода основаны на комплексообразовании между КЭ и солью стронция с последующим выделением комплекса и отделением очищенного КЭ. Были указаны четыре критерия, которые являются предпочтительными при оценке эффективности очистки: а) коэффициент распределения стронция из 1,0 М раствора HNO_3 должен быть более 3,5; б) выход очищенного ДтБЦГ18К6 должен составлять более 65% при чистоте >80%; в) методика должна позволять обрабатывать количество КЭ, превышающее 100 г, и г) продолжительность процедуры очистки должна быть менее 8 часов. Процедура очистки прямым осаждением комплекса SrCl_2 состояла в следующем. Неочищенный ДтБЦГ18К6 растворяли в диметиловом эфире этиленгликоля или толуоле при 65°C. К полученному раствору добавляли $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и реакционную смесь перемешивали при 65°C до полного растворения соли. Раствор охлаждали до 8°C, выпавший осадок комплекса отделяли и промывали. Затем комплекс растворяли в метаноле и к данному раствору добавляли раствор 1,0 М раствора Na_2SO_4 . Выпавший осадок SrSO_4 отделяли центрифугированием, а фильтрат обрабатывали смесью метилизобутилкетона и воды. Органическую фазу промывали водой, фазы делили и органическую фазу выпаривали, получая обогащенный ДтБЦГ18К6. Описанная методика позволила получить КЭ с чистотой 92-96% в зависимости от природы используемого растворителя. В случае диметилового эфира этиленгликоля был получен низкий выход (менее 30 %), на величину которого дополнительное влияние оказывали тип и концентрации примесей в исходном неочищенном продукте. Выходы очищенного

ДтБЦГ18К6 увеличивались при использовании в качестве растворителя толуола. Однако они не соответствовали критериям коммерческой применимости, что стимулировало разработку метода индуцированного осаждения макроциклического комплекса, включающего в себя следующие основные стадии: взаимодействие ДтБЦГ18К6 с $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в изопропиловом спирте, осаждение макроциклического комплекса с хлоридом стронция посредством добавления к реакционной смеси метил-*трет*-бутилового эфира, растворение выпавшего комплекса в метилизобутилкетоне (МИБК), разрушение комплекса, растворенного в МИБК, водой и выпаривание растворителя с получением очищенного ДтБЦГ18К6 в виде бесцветной вязкой массы, которая через несколько дней кристаллизуется при комнатной температуре. Метод индуцированного осаждения обеспечил чистоту КЭ $>90\%$ и D_{Sr} более 3,5. Тем не менее, выходы продуктов все еще были очень чувствительны к типу и концентрации примесей, а сам метод очистки был длительным и трудоемким. Это побудило авторов [48] к проведению дальнейших исследований, итогом которых была разработка метода очистки ДтБЦГ18К6 посредством образования третьей фазы, включающего в себя смешивание 1,25 М раствора SrCl_2 в 4,5 М HCl с 1,4 М раствором ДтБЦГ18К6 в н-гептане или толуоле с образованием трехфазной системы, отделение нижней, тяжелой органической фазы и ее промывку толуолом, добавление к ней смеси МИБК и воды (1:1), отделение органической фазы и ее промывку водой, добавление к полученной органической фазе насыщенного раствора Na_2SO_4 для разрушения комплекса и осаждения SrSO_4 , отделения остающейся органической фазы, ее промывку водой и удаление МИБК с получением очищенного ДтБЦГ18К6. Выход КЭ был значительно выше при использовании гептана в качестве растворителя для исходного макроцикла. Кроме того, гептан обеспечивал разумный баланс чистоты и выхода продукта, простоту использования и мог быть легко отделен от КЭ путем отгонки. Для оптимизации условий процедуры очистки было изучено влияние кислотности водной фазы, природы катионов (калий, лантан или стронций) и природы анионов (нитрат или хлорид) на образование третьей фазы. В результате было определено, что н-гептан в качестве разбавителя и раствор SrCl_2 в 4,5 М HCl в качестве водной фазы являются оптимальными компонентами для очистки ДтБЦГ18К6 этим методом. Важно отметить, что третий метод обеспечивал воспроизводимость результатов.

Таким образом, представленный выше анализ литературы позволяет заключить, что к настоящему времени описано достаточно большое количество процедур,

позволяющих проводить очистку и разделение стереоизомеров дициклогексанозамещенных КЭ. Основными экспериментальными подходами являются хроматографическое разделение и осаждение нерастворимого комплекса с одним из индивидуальных изомеров. Методики, основанные на осаждении комплекса, представляются более предпочтительными из-за меньшей сложности осуществления и возможности масштабирования.

1.2 Синтез макроциклических комплексов

Хотя макроциклические комплексы играют ключевую роль в механизме переноса катиона из водной фазы в органическую при экстракции, механизм их радиолиза и радиационная стойкость до настоящего времени практически не были изучены. Очевидно, что понимание их поведения под действием ИИ необходимо для точной оценки и прогноза радиационной стойкости реальных краун-содержащих систем. Это предполагает исследование состава и структуры соединений, образующихся в результате связывания катиона металла макроциклом. Анализ опубликованной литературы, относящейся к данному аспекту макроциклической химии, свидетельствует об определенном пробеле. В частности, два наиболее содержательных обзора, в которых рассматривались особенности структуры макроциклических комплексов с нитратами [50] и галогенидами [51] металлов, включая ЦЗМ, были опубликованы в конце прошлого века. Таким образом, необходима систематизация данных по синтезу, строению и свойствам макроциклических комплексов, образование которых следует ожидать при экстракции катионов металлов краун-содержащими экстрагентами.

В «классической» работе Чарльза Педерсена, получившего Нобелевскую премию по химии в 1987 году за «разработку и применение молекул со структурно-специфическими взаимодействиями с высокой селективностью», приводятся следующие условия образования кристаллических комплексов краун-эфиров [52]: 1) энергия кристаллической решетки полиэфира не должна быть слишком высокой, 2) комплексообразующая способность краун-эфира должна быть существенной, 3) энергия кристаллической решетки соли не должна быть высокой, и 4) растворимость соли, способной к комплексообразованию, в полиэфире или совместном растворителе должна быть заметной. В соответствии с этим, основные методы получения комплексов,

предложенные на ранней стадии развития химии макроциклических соединений, включают [52]: нагревание при тщательном перемешивании эквимольных количеств краун-эфира и соли в отсутствии растворителя (комплексобразование в расплаве краун-эфира); растворение эквимольных количеств краун-эфира и соли в подходящем растворителе с последующим удалением растворителя (например, под вакуумом); растворение эквимольных количеств краун-эфира и соли в минимальном количестве горячего растворителя с последующим осаждением комплекса при охлаждении и его отделении фильтрованием; нагрев эквимольных количеств краун-эфира и соли в растворителе, в котором соль легко растворима, а комплекс нерастворим, в результате чего образующийся кристаллический макроциклический комплекс выпадает в осадок и его отфильтровывают; растворение краун-эфира в несмешивающемся с водой растворителе и добавление эквимольного количества соли (соль может быть в избытке), растворенной в воде. В этом случае, полученный комплекс хуже растворим в любом из растворителей по сравнению с исходными соединениями и выпадает в виде кристаллов. Подходы, предложенные Ч. Педерсеном, в последующие годы были развиты, что позволило синтезировать соединения, моделирующие состав макроциклических компонентов, которые образуются в органической фазе при экстракции радионуклидов краун-содержащими системами, и изучить их структуру и свойства.

1.2.1 Макроциклические комплексы 18К6 и ДЦГ18К6 с ионом гидроксония

Комплексы краун-эфиров с ионом гидроксония ($\text{КЭ} \cdot \text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{A}^-$) являются важным, а для ряда случаев, доминирующим макроциклическим компонентом в составе экстракционной системы. Так, при исследовании особенностей экстракции нитрата натрия растворами ДЦГ18К6 в ионных жидкостях на основе алкилзамещенных катионов имидазолия $\text{C}_n\text{mim}^+\text{NTf}_2^-$ было показано [53], что перенос металла в органическую фазу может протекать по «тройному» механизму, включающему в себя комбинацию следующих процессов: 1) экстракции нейтрального комплекса $\text{ДЦГ18К6} \cdot \text{NaNO}_3$, 2) катионного обмена макроциклического комплекса $\text{ДЦГ18К6} \cdot \text{Na}^+$ на катион C_nmim^+ с переносом последнего в водную фазу и 3) замены катиона гидроксония в макроциклическом комплексе $\text{ДЦГ18К6} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ на Na^+ , причем вклад того или иного канала экстракции металла зависел от концентрации азотной кислоты в водной фазе. При

достаточно высокой концентрации HNO_3 образование комплекса ДЦГ18К6 с катионом гидроксония и вклад третьего канала в общий механизм процесса являлись весьма существенными. Это было проиллюстрировано наличием полос поглощения комплекса $\text{ДЦГ18К6} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ в ИК-спектрах органической фазы, образующейся при контакте раствора ДЦГ18К6/ $\text{C}_{18}\text{mim}^+\text{NTf}_2^-$ с 1 М HNO_3 . В частности, авторы процитированной выше работы указывают на интенсивную полосу поглощения с максимумом примерно 2184 см^{-1} , характерную для солей гидроксония. Позднее было обнаружено [54], что при контакте с водной фазой, содержащей высокие концентрации кислоты (в частности, 3 М HNO_3), краун-эфир полностью протонирован. Такая особенность поведения макроциклов свидетельствует о необходимости систематизации литературных данных по получению, структуре и свойствам комплексов состава $\text{КЭ} \cdot \text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{A}^-$.

Структурная перестройка макроцикла в процессе комплексообразования с катионом гидроксония и особенности координации H_3O^+ были достаточно подробно изучены на примере незамещенных краун-эфиров 12-краун-4, 15-краун-5 и 18-краун-6 [55]. Методика синтеза комплексов $\text{КЭ} \cdot \text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{A}^-$, где анион A^- представлял собой PF_6^- , ClO_4^- , BF_4^- или I^- , включала в себя стадии добавления избытка концентрированной водной кислоты к раствору соответствующего краун-эфира в CH_2Cl_2 при энергичном перемешивании, разделения фаз, последующего высушивания органического слоя, выпаривания растворителя с последующим добавлением Et_2O и отделения выпавшего в осадок конечного продукта. В результате были получены стабильные негигроскопичные твердые вещества, в ^1H ЯМР-спектрах которых наблюдался сдвиг сигналов протонов CH_2 -групп полиэфирного кольца в меньшее магнитное поле на 0,15-0,20 м.д. по сравнению со спектрами исходного 18-краун-6, и появились новые сигналы в области 9-12 м.д., соответствующие резонансу протонов ионов гидроксония. ИК-спектры полученных комплексов $\text{КЭ} \cdot \text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{A}^-$, суспендированных в минеральном масле, показали широкие полосы поглощения в области $3600\text{-}1600 \text{ см}^{-1}$ со слабыми максимумами примерно при 3200 , 2800 , 2200 и 1700 см^{-1} и расщепление в области ассиметричных валентных колебаний C-O-C -звеньев 18-краун-6 на полосы с максимумами при 1140 и 1090 см^{-1} . Было показано, что стехиометрия комплексов незамещенных КЭ с катионом гидроксония зависит от размера макроцикла. Так, для 18-краун-6 геометрия полиэфирного кольца позволяет пирамидальному иону H_3O^+ образовывать водородную связь с тремя атомами кислорода краун-эфира и тем самым образовывать стабильный

комплекс состава 1:1. Для краун-эфиров с меньшим размером макроцикла предпочтительнее оказались «сэндвич»-структуры. Также следует отметить, что описанная выше методика синтеза не позволила получить кристаллический комплекс 18К6 с катионом гидроксония при использовании азотной кислоты. По мнению авторов цитируемой работы, причина связана с образованием структуры типа «сэндвич», включающей в себя две молекулы моногидрата азотной кислоты и одну молекулу 18-краун-6.

Практически одновременно с результатами исследования [55] были описаны два варианта синтеза комплекса $18K6 \cdot H_3O^+ \cdot BF_4^-$ с использованием тетрагидрофурана (ТГФ) в качестве растворителя [56]. В первом варианте в ТГФ осуществляли взаимодействие 18К6 с тетрафторборатом нитрония. При разбавлении полученной смеси водой выпал осадок, который был идентифицирован как $18K6 \cdot H_3O^+ \cdot BF_4^-$. Во втором варианте комплекс получали при добавлении HBF_4 (40%) к раствору 18К6 в тетрагидрофуране. Комплекс $18K6 \cdot H_3O^+ \cdot BF_4^-$ оказался устойчивым при комнатной температуре, в том числе к воздействию влаги, легко растворялся без разложения в растворителях, таких как $CHCl_3$, и имел $T_{пл.} = 145^\circ C$ (418 K), которая была намного выше температуры плавления свободного лиганда (таблица 3).

Таблица 3 – Температуры плавления макроциклических комплексов с ионом гидроксония

Соединение	$T_{пл.}, ^\circ C$	Ссылка
18К6	36,5-38,0	57
[18К6·H ₃ O ⁺][BF ₄ ⁻]	145	56
	140-142	55
	140	58
	140-143	59
[18К6·H ₃ O ⁺][PF ₆ ⁻]	131-132	55
[18К6·H ₃ O ⁺][ClO ₄ ⁻]	168-169	55
[18К6·H ₃ O ⁺][Br ₃ ⁻]	111-114	55
[18К6·H ₃ O ⁺][I ⁻]	107-108 разл.	55
[18К6·HNO ₃ ·H ₂ O]	55-56	55
[18С6·H ₃ O ⁺][NTf ₂ ⁻]	68–70	60
[<i>цис-син-цис</i> -ДЦГ18К6·H ₃ O ⁺ ·ClO ₄ ⁻]	143-144	61
[<i>цис-син-цис</i> -ДЦГ18К6·D ₃ O ⁺ ·ClO ₄ ⁻]	146-147	61

[<i>цис-син-цис</i> -ДЦГ18К6·Н ₃ О ⁺ ·РF ₆ ⁻]	116-118	61

Позднее было обнаружено [58], что при использовании описанной в работе [56] методики синтеза в зависимости от условий кристаллизации можно получить две формы комплекса 18К6 с Н₃О⁺·ВF₄⁻ с температурами плавления Т_{пл.}=140°С (413 К) и 85°С (358 К), соответственно. РСА анализ показал существенные структурные отличия двух данных форм. Так, было установлено, что в кристаллической структуре более «термостойкой» формы комплекса 18К6·Н₃О⁺·ВF₄⁻ [59] макроцикл обладает наиболее часто встречающейся упорядоченной D_{3d} симметрией, при которой ион Н₃О⁺ находится в центре полиэфирного кольца и координирован тремя атомами О_{18К6}. При этом атом кислорода гидроксония расположен практически эквидистантно (2,68-2,73 Å) от шести атомов кислорода макроцикла, а ВF₄⁻ расположен на расстоянии 7,3 Å от Н₃О⁺.

В результате взаимодействия эквимольных количеств 18К6 и кислотной формы бис(трифторметилсульфонил)имида (НNTf₂), растворенных в воде, при интенсивном перемешивании и нагреве (50°С) был синтезирован макроциклический комплекс с бис(трифторметилсульфонил)имидом гидроксония [60]. После удаления воды под вакуумом при 50°С (323 К) 18К6·Н₃О⁺·NTf₂⁻ был выделен в виде твердого белого вещества с Т_{пл.}=70°С (343 К). Его состав охарактеризовали элементным анализом, титрованием Карла-Фишера, ИК-спектроскопией и ДСК-анализом. В ИК-спектрах синтезированного соединения широкая полоса поглощения с максимумом при 3480 см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям Н₂О, не наблюдалась, что указывало на отсутствия в составе синтезированного соединения непротонированной воды. Напротив, появление узкой полосы при 3570 см⁻¹ было приписано образованию [18К6·Н₃О⁺].

Синтез и характеризацию комплексов **дициклогексанозамещенных** краун-эфиров с катионом гидроксония впервые описали Айзат и соавт. [61]. При добавлении избытка соответствующей кислоты к водному раствору *цис-син-цис*-ДЦГ18К6 ими были получены ДЦГ18К6·Н₃О⁺·СlО₄⁻, ДЦГ18К6·D₃О⁺·СlО₄⁻ и ДЦГ18К6·Н₃О⁺·РF₆⁻. Температуры плавления данных соединений приведены в таблице 3. Позднее, кристаллическую структуру комплекса *цис-син-цис*-ДЦГ18К6·Н₃О⁺·СlО₄⁻, синтезированного по методике [61], исследовали методами РСА и ИК-спектроскопии [62]. Было обнаружено, что максимум частоты ассиметричных валентных колебаний С—О—С звена в комплексе сдвинут в низкочастотную область на 18-20 см⁻¹ по сравнению

со спектром свободного ДЦГ18К6. Это может свидетельствовать об удлинении полиэфирных связей макроцикла в результате его конформационной перестройки при комплексообразовании. Полосы поглощения в ИК-спектре с максимумами при 1950, 2200 и 2650 см^{-1} были приписаны колебаниям связей в симметричном ионе H_3O^+ . Рентгеноструктурный анализ показал, что катион гидроксония находится в полости КЭ и связан водородными связями с тремя атомами кислорода полиэфирного кольца. На основании полученных результатов авторы приписали макроциклу C_m симметрию. Конформация $\text{ДЦГ18К6} \cdot \text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{ClO}_4^-$ комплекса в растворе и твердом состоянии также была исследована методом ^{13}C -ЯМР [63].

Описан синтез комплекса *цис-син-цис*-ДЦГ18К6· $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{BF}_4^-$ и с использованием метода РСА исследована его структура [64]. Данное соединение получали, растворяя КЭ в $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ при 126°C (399 К) и охлаждая реакционную смесь до 20°C (293 К). Выпавшие кристаллы отделяли от избытка растворителя и перекристаллизовали из смеси ацетон: гексан (1:1). Синтезированный комплекс оказался растворим в толуоле, хлороформе, этаноле, ацетоне и практически нерастворим в гексане. Его состав был охарактеризован элементным анализом, термогравиметрией и ЯМР-спектроскопией. РСА показал, что H_3O^+ координирован тремя атомами О полиэфирного кольца, молекула ДЦГ18К6 имеет эллипсоидную форму с C_m симметрией макроцикла. Такой же тип координации катиона H_3O^+ внутри полости макроцикла был установлен при исследовании структуры комплекса $\text{ДБ18К6} \cdot \text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{ClO}_4^-$ [65], который получали в виде бесцветных кристаллов, растворяя ДБ18К6 в ТГФ и добавляя по каплям концентрированную хлорную кислоту в мольном избытке. РСА показал существование двух независимых молекул, в которых H_3O^+ удерживается тремя водородными связями $\text{O}(\text{H}_3\text{O}^+) \cdots \text{H}(\text{CH}_2\text{-группа полиэфирного кольца})$. Обе молекулы ДБ18К6 имели симметрию, близкую к C_{2v} , тогда как катион H_3O^+ имел обычную тригонально-пирамидальную конфигурацию.

1.2.2 Макроциклические комплексы с галогенидами и нитратами ЦЗМ

Образование макроциклических комплексов типа $\text{КЭ} \cdot \text{Me}^{2+} \cdot \text{A}^-$, где A^- представляет собой галогенид- или нитрат-анион, следует ожидать при извлечении катионов металлов

экстрагентами на основе растворов КЭ в традиционных, молекулярных растворителях, таких как алифатические спирты (1-октанол), хлорорганика (CHCl_3), алканы, ароматические углеводороды (толуол) и т.д. Ниже собрана информация по синтезу и особенностям структуры таких соединений.

При взаимодействии эквимольных количеств MgCl_2 и 18-краун-6, растворенных в ТГФ, был получен безводный комплекс $18\text{K}6 \cdot \text{MgCl}_2$ [66]. Рентгеноструктурный анализ монокристалла данного соединения показал, что катион Mg^{2+} координирован пятью атомами кислорода полиэфирного кольца и двумя анионами Cl^- . Шестой атом О находился выше плоскости, формируемой остальными донорными атомами, на 1,2 Å и не участвовал в координации катиона. Таким образом, в синтезированном комплексе макроцикл принимал необычную, искаженную конформацию.

Другой тип комплекса 18K6 с катионом Mg^{2+} , $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_2 \cdot 18\text{K}6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, был получен при использовании в качестве растворителя 70% водного этанола [67]. Синтезированное соединение не являлось комплексом «включения», поскольку катион Mg^{2+} оказался связан с полиэфирным лигандом «мостиковыми» молекулами H_2O , а симметрия макроцикла оказалась близка к упорядоченной D_{3d} .

Две формы комплекса с хлоридом кальция (гидратированная и безводная) были синтезированы при растворении CaCl_2 (0,009 моль) и 18K6 (0,011 моль) в 200 мл сухого кипящего ацетона при интенсивном перемешивании [68]. При охлаждении отфильтрованного горячего раствора из него выпали прозрачные кристаллы комплекса $18\text{K}6 \cdot \text{Ca}^{2+} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{Cl}^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которые отделяли, промывали холодным ацетоном и сушили под вакуумом при комнатной температуре. При последующем упаривании маточного раствора из него выделили безводную форму комплекса $18\text{K}6 \cdot \text{CaCl}_2$ в виде белого мелкокристаллического осадка. В ИК спектре полученного таким образом соединения полосы поглощения воды с максимумами при 1600 см^{-1} (деформационные колебания) и 3400 см^{-1} (валентные колебания) см^{-1} отсутствовали.

Комплексы 18K6 с нитратом и хлоридом кальция получали, смешивая равные объемы эквимольных растворов соответствующей соли CaX_2 и КЭ в этилацетате [69]. Выпавшие осадки промывали этилацетатом и эфиром, и затем сушили под вакуумом при 127°C (400 K). Особенное внимание в процитированной работе было уделено предварительной дегидратации соли кальция. Кристаллогидрат $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

обезвоживали, нагревая при 172°C (445 K) в течение 18-20 часов до постоянной массы, после чего хранили над P_2O_5 . Кристаллогидрат $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ обезвоживали, нагревая в потоке сухого аргона при 302°C (575 K) в течение 25-30 часов.

Синтез гидратированных комплексов незамещенных 15K5 и 18K6 с нитратами ЦЗМ и их характеристика методом РСА были описаны в работе [50]. Общая процедура получения состояла в растворении эквимольных количеств нитрата ЦЗМ и КЭ (по 0,45 ммоль) в 3 см³ воды и выдерживании реакционной смеси при комнатной температуре. Через 1-2 недели из всех растворов выпадали бесцветные кристаллы комплекса. С использованием данной методики были получены комплексы $[15K5 \cdot Mg(H_2O)_2]_3[NO_3]_6$, $[18K6 \cdot Mg(H_2O)_5(NO_3)]NO_3 \cdot H_2O$, $[15K5 \cdot Ca(NO_3)_2]$, $15K5 \cdot Sr(H_2O)(NO_3)_2$, $18K6 \cdot Sr(NO_3)_2$, $[Ba(15K5)_2][Ba(NO_3)_3(15K5)]_2$ и $18K6 \cdot Ba(H_2O)(NO_3)_2$, причем $[18K6 \cdot Mg(H_2O)_5(NO_3)]NO_3 \cdot H_2O$ не являлся комплексом включения, поскольку катион Mg^{2+} связан с макроциклом посредством мостиковых молекул воды.

Взаимодействием нитрата стронция с *цис-син-цис*-ДЦГ18K6 в хлороформе был получен комплекс состава 1:1 в виде бесцветных кристаллов [70]. Синтезированное соединение было проанализировано методами ИК-спектроскопии и РСА. На основании отсутствия в ИК-спектрах полос поглощения, соответствующих колебаниям молекул H_2O , был сделан вывод, что комплекс безводный. Катион стронция находился внутри полости макроцикла и был координирован 6 атомами кислорода полиэфирного кольца и 4 атомами кислорода нитрогрупп, расположенных по обе стороны от плоскости макроцикла.

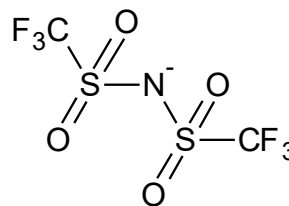
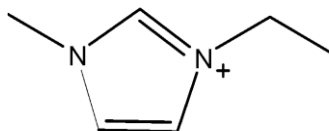
Были синтезированы гидратированные комплексы $[18K6 \cdot Sr \cdot (H_2O)_3]Br_2 \cdot H_2O$ и $[Ba(18K6)(H_2O)_2Br]Br$ [71]. 18K6 смешивали с порошкообразным оксидом (SrO или BaO) при мольном соотношении 1:1 в 80%-ном водном этаноле и к полученной суспензии с небольшим мольным избытком добавляли концентрированный водный раствор HBr . Реакционную смесь перемешивали и растворитель выпаривали при комнатной температуре. Спустя несколько суток на дне сосуда выпадали бесцветные кристаллы комплекса I или II. РСА синтезированных соединений методом показал, что катион металла находится в полости макроцикла 18K6 и координирован шестью полиэфирными атомами O_{18K6} и тремя O_{H_2O} в случае Sr^{2+} или Br и двумя O_{H_2O} в случае Ba^{2+} . Было обнаружено, что положение обоих катионов отклонено от плоскости, формируемой

донорными атомами О макроцикла 18К6 в сторону атомов кислорода молекул воды. Тем не менее, конформация макроцикла соответствовала D_{3d} симметрии, поскольку все углы $O-C-C-O$ были близки к $\pm 60^\circ$ (*гаш*), а $C-O-C-C$ – к $180 \pm 18^\circ$ (*транс*).

Взаимодействием 18-краун-6 с $BaBr_2$ (мольное соотношение 1:1) в 75%-ном водном этаноле был получен комплекс $[Ba(18K6)(H_2O)_3]^{2+} 2Br^- \cdot H_2O$ [72]. Катион бария находился внутри полости макроцикла (D_{3d} симметрия) и был координирован 6 полиэфирными атомами О и тремя атомами кислорода молекул H_2O .

Было подтверждено образование комплексов ДЦГ18К6 с нитратом и хлоридом стронция при экстракции соответствующей соли из водного азотно- или солянокислого раствора (6 М) 0,5 М раствором ДЦГ18К6 в 1-октаноле [73].

Недавно был описан синтез безводного комплекса 18К6 с SrI_2 [74] в ионной жидкости $[C_2mim^+][NTf_2^-]$.



1-Этил-3-метилимидазолий, C_2mim^+ Бис(трифторметилсульфонил)имид, NTf_2^-

Эквимольные количества КЭ и соли, растворенные в $[C_2mim^+][NTf_2^-]$, выдерживали в течение 150 часов при $80^\circ C$ (353 K), далее реакционную смесь медленно охлаждали до комнатной температуры, в результате чего выпадал бесцветный мелкокристаллический осадок. Несмотря на использование ИЖ в качестве растворителя, функцию противоиона в полученном соединении, состав которого был подтвержден РСА, ИК-спектроскопией, ДСК/ТГА и другими методами физико-химического анализа, выполнял иодид-анион ($18K6 \cdot SrI_2$).

1.2.3 Макроциклические комплексы, образующиеся при экстракции солей металлов растворами краун-эфиров в ионных жидкостях

Как было отмечено выше, одним из вариантов механизма экстракции катионов металлов растворами КЭ в ИЖ является катионный обмен [75]. Такой канал, например,

реализуется, когда ИЖ включает в свой состав катион имидазолия, число атомов углерода в алкильном заместителе которого $n \leq 6$ [76]. Металл из водной фазы в органическую переносится в виде макроциклического комплексного катиона $[Me \cdot KЭ]^{n+}$, при этом экстракция анионного компонента соли не является необходимым условием, поскольку баланс положительного заряда в фазах системы поддерживается в результате перехода катионов ИЖ в водную фазу. Соответственно, роль противоиона в макроциклическом комплексе, накапливаемом в органической фазе, играют анионы ИЖ, что является существенным отличием от сольватного механизма экстракции Me^{n+} растворами КЭ в молекулярных растворителях.

По-видимому, впервые комплекс такого состава, $ДЦГ18K6 \cdot Sr(NTf_2)_2$, был получен при экстракции солей стронция (водные 0,03 М растворы $Sr(NO_3)_2$ или $SrCl_2$) 0,2 М раствором $ДЦГ18K6$ в $C_5mim^+NTf_2^-$ [73], но из раствора в индивидуальном состоянии он выделен не был. Его строение было подтверждено рентгеновской спектроскопией тонкой структуры протяжённого поглощения EXAFS.

Позднее, комплексы состава $KЭ \cdot Me^{2+} \cdot (A_{ИЖ})_2$ были синтезированы с использованием в качестве прекурсора соответствующих солей, включающих анионы ИЖ, а также выделены из экстракционных систем ИЖ/КЭ. В частности, при взаимодействии 18K6 с $CsNTf_2$ и $CsPF_6$ в хлороформе и дихлорметане, были получены и охарактеризованы $[18K6 \cdot CsNTf_2]_2$ и $[18K6 \cdot CsPF_6]_2$ [77]. Было продемонстрировано, при экстракции Cs^+ раствором $ДЦГ18K6$ ($C_{KЭ} = C_{CsNO_3} = 0,6$ ммоль/л) в бис(трифторметилсульфонил)имиде 1-этил-3-метилимидазолия ($C_2mim \cdot NTf_2$) в органическую фазу переносится комплекс состава $ДЦГ18K6 \cdot CsNTf_2$ [78]. При использовании минимального количества ИЖ (соотношение органической и водной фаз составляло от 1:20 до 1:158) образование комплекса сопровождалось его выпадением в осадок. Полученный таким путем $ДЦГ18K6 \cdot CsNTf_2$ был охарактеризован методами сканирующей электронной микроскопии, гранулометрического анализа, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, элементного анализа, ИК-спектроскопии и ДСК [78] и ТГА [79]. Впоследствии было показано, что добавление $LiNTf_2$ в водную фазу существенно облегчало перенос катионов Cs^+ в ИЖ и, соответственно, увеличивало количество выпадающего в осадок комплекса $ДЦГ18K6 \cdot CsNTf_2$ за счет так называемого эффекта «общего» аниона [80].

Была предложена двухстадийная процедура получения кристаллических $18K6 \cdot KNTf_2$ и $18K6 \cdot Ba(NTf_2)_2$, на первой стадии которой синтезировали соединения $[(CH_2COO)_{2im}][K(18\text{-краун-6})]$ и $[(CH_2COO)_{2im}]_2[Ba(18\text{-краун-6})]$ путем взаимодействия K_2CO_3 или BaO с цвиттерионной имидазолиевой кислотой $[(CH_2COOH)(CH_2COO)im]$ в присутствии 18-краун-6 [81]. На второй стадии водные растворы синтезированных комплексов добавляли к бис(трифторметилсульфонил)имиду 1-этил-3-метилимидазолия $[C_{2mim}][NTf_2^-]$ и на поверхности раздела водной и органической фаз происходило выпадение кристаллов $18K6 \cdot KNTf_2$ и $18K6 \cdot Ba(NTf_2)_2$, которые были охарактеризованы элементным анализом, масс-спектрометрией с ионизацией электрораспылением, ЯМР- и ИК-спектроскопией и РСА.

Таким образом, описанные в литературе методы позволяют получать соединения, моделирующие реальные макроциклические компоненты, которые образуются при извлечении катионов металлов краун-содержащими системами. В соответствии с основными механизмами экстракции Me^{n+} можно ожидать образование макроциклических комплексов трех типов. При экстракции катионов ЩЗМ металлов растворами КЭ в молекулярных растворителях или ИЖ, включающих в свой состав гидрофобный катион, будет доминировать перенос нейтрального макроциклического комплекса $KЭ \cdot Me^{2+} \cdot A^{-}_2$, в котором A^- представляет собой анион исходной соли, содержащейся в водной фазе. При использовании ИЖ с достаточно гидрофильным катионом будет преобладать катионообменный механизм. В результате, в органической фазе будет накапливаться макроциклический комплексный катион $KЭ \cdot Me^{2+}$, положительный заряд которого компенсируется отрицательным зарядом аниона ионной жидкости. И, наконец, при экстракции Me^{2+} из сильноокислых растворов, в особенности при использовании в качестве растворителя ИЖ, существенная часть КЭ будет находиться в виде комплекса с ионом гидроксония. Следует ожидать, что механизм радиолиза и радиационная стойкость данных трех типов макроциклических комплексов будут демонстрировать заметные отличия.

1.3 Радиационная стойкость и радиационно-химические превращения дициклогексанозамещённых краун-эфиров и многокомпонентных композиций на их основе

Радиационная стойкость краун-эфиров является одним из ключевых параметров, влияющим на срок службы, функциональные характеристики и, соответственно, эффективность применения краун-содержащих экстракционных систем, которые подвергаются воздействию ионизирующего излучения (например, при переработке ОЯТ и радиоактивных отходов, разделении радиоактивных изотопов и т. д.). Доза излучения, поглощаемая экстрагентом в течение цикла переработки ОЯТ, находится в диапазоне от нескольких кГр до сотен кГр в зависимости от конкретных технологических условий - типа перерабатываемого топлива, удельной активности растворов, продолжительности контакта органической и водной фаз, количества циклов экстракции и т.д. (0,5-1 кГр [Таблица 1.6 в монографии 82], 40 кГр [83], 630 кГр [84]. Поглощённая энергия будет инициировать радиационно-химические превращения в краун-содержащей экстракционной системе, что может привести к следующим негативным последствиям [83, 85]:

- уменьшению количества экстрагента вследствие его радиационно-химической деструкции,
- образованию продуктов радиолиза, неблагоприятно влияющих на селективность экстракции и реэкстракции,
- накоплению продуктов, препятствующих разделению органической и водной фаз,
- появлению третьей фазы или осадка,
- образованию кислот, вызывающих коррозию оборудования,
- накоплению олигомерных продуктов, неблагоприятно влияющих на регенерацию экстрагента.

Первые публикации, относящиеся к изучению радиационной химии краун-эфиров, появились в 80-х годах прошлого века [86-88] после того, как были продемонстрированы перспективы использования КЭ для переработки отработавших тепловыделяющих элементов ядерных реакторов (ТВЭлов) [8, 9]. В данных исследованиях предпринималась попытка оценить радиационную стойкость КЭ и установить структуру конечных продуктов их радиолиза [86-88]. В качестве экспериментальных методов анализа были использованы масс-спектрометрия электронного удара, УФ-, ЯМР-спектроскопия и газовая хроматография. Данные работы можно отнести к раннему этапу развития радиационной химии КЭ. Его характерной особенностью является существенное расхождение в интерпретации результатов, полученных разными группами авторов, с

качественной и с количественной точек зрения. Так, утверждалось [86], что при γ -облучении ДЦГ18К6 и ДБ18К6 при комнатной температуре как в присутствии, так и в отсутствии кислорода воздуха новые функциональные группы в образцах не образуются вплоть до поглощенных доз в диапазоне 0,4-0,6 МГр, свидетельствуя об отсутствии радиолитической деструкции макроцикла. Аналогичные результаты были получены при изучении радиолита бензозамещенных краун-эфиров с варьируемым размером полиэфирного кольца (Б12К4 и ДБ24К8) [87]. Однако практически одновременно с процитированными выше работами было сообщено, что при γ -облучении аналогичных по химической структуре соединений (Б15К5, ДБ18К6 и ДБ24К8) примерно до таких же доз в присутствии кислорода воздуха в них накапливаются продукты разрыва макроцикла с концевыми метильными группами [88]. Наличие существенных проблем «раннего» этапа изучения радиационной химии КЭ, связанных с низкой воспроизводимостью экспериментальных результатов, иллюстрируется данными таблицы 4. В ней представлены значения радиационно-химических выходов радикальных продуктов радиолита (G_R) и молекулярного водорода ($G(H_2)$), измеренные для краун-эфиров и их низкомолекулярных аналогов. Обращает на себя внимание значительный разброс в величине $G(H_2)$ (до 2-х порядков) при практически идентичных экспериментальных условиях. Кроме того, при анализе и интерпретации полученных результатов, как правило, в расчет не принималась особенности радиационной химии ароматических заместителей в полиэфирном кольце КЭ. В частности, вызывает сомнение достоверность приведённых в работе [88] значений выходов радиационно-химической деструкции ($G_{\text{дестр}}$) для Б15К5 (0,1428 молекул/100 эВ), ДБ18К6 (0,4928 молекул/100 эВ) и ДБ24К8 (0,1284 молекул/100 эВ). В соответствии с приведенными результатами, изменение радиационной стойкости изученных макроциклов следует тенденции: **$G(\text{ДБ24К8}) < G(\text{Б15К5}) < G(\text{ДБ18К6})$** , тогда как, принимая во внимание очень высокую вероятность переноса поглощенной энергии ИИ на ароматическую часть молекулы с ее последующей релаксацией каналами, не приводящими к деструкции [89-92], следует ожидать увеличение радиационной стойкости КЭ с ростом электронной доли ($\epsilon_{\text{аром}}$) бензольных колец в структуре макроцикла. Исходя из значений $\epsilon_{\text{аром}}$ в ДБ18К6 (0,38), ДБ24К8 (0,31) и Б15К5 (0,27), радиационно-химические выходы должны снижаться в совершенно ином порядке: **$G(\text{ДБ18К6}) < G(\text{ДБ24К8}) < G(\text{Б15К5})$** . Действительно, подавление радиолитической деструкции макроцикла при увеличении количества

ароматических заместителей в составе молекулы было убедительно проиллюстрировано в работе [93].

Таблица 4 – Радиационно-химические выходы радикалов и молекулярного водорода в γ -облученных КЭ и их комплексов с хлоридами ЦЗМ

Соединение	G_R , радикалов/100 эВ	$G(H_2)$, молекул/100 эВ
1,4-диоксан	$2,3 \pm 0,3$ [94, 95]	1,26 [96]; 1,41 [97]
морфолин	$5,3 \pm 0,8$ [98, 99]	-
12-краун-4	$3,7 \pm 0,8$ [94]; $5,4 \pm 0,8$ [100]	-
15-краун-5	$5,9 \pm 0,6$ [94]; $11,5 \pm 2,0$ [100]	1,60 [97]
15K5·BeCl ₂	$6,5 \pm 0,8$ [101, 102]	$0,9 \pm 0,2$ [101, 102]
15K5·MgCl ₂	$8,1 \pm 1,1$ [101, 102]	$0,7 \pm 0,2$ [101, 102]
15K5·CaCl ₂	$6,0 \pm 1,1$ [101, 102]	$0,9 \pm 0,2$ [101, 102]
18-краун-6	$5,7 \pm 1,1$ [94]; $3,2 \pm 1,1$ [100]	1,62 [97]; 0,3 [87]
18K6·BeCl ₂	$5,6 \pm 0,8$ [102]	$0,7 \pm 0,2$ [101, 102]
18K6·MgCl ₂	$7,9 \pm 1,1$ [102]	$0,7 \pm 0,1$ [101, 102]
18K6·CaCl ₂	$8,3 \pm 0,7$ [102]	$1,0 \pm 0,1$ [101, 102]
SrCl ₂ ·18K6	$9,3 \pm 0,3$ [102]	$1,1 \pm 0,2$ [101, 102]
BaCl ₂ ·18K6	$10,1 \pm 0,5$ [102]	-
ДЦГ18K6	3,0 [103]	0,86 [97]; 0,12 [87]
ДЦГ24K8	$2,9 \pm 0,5$ [100]	-
Б12К4	$1,1 \pm 0,2$ [93]	-
Б15К5	$0,7 \pm 0,15$ [93]	0,0014 [88]
Б18К6	$1,7 \pm 0,3$ [93]	-
ДБ18К6	$0,6 \pm 0,1$ [93]; $0,16 \pm 0,02$ [100]	0,175 [97]; 0,01 [87]; 0,0017 [88]
3-метил(ДБ18К6)	$0,6 \pm 0,1$ [93]	-
3,12-диметил(ДБ18К6)	$1,0 \pm 0,2$ [93]	-
3-этил(ДБ18К6)	$1,0 \pm 0,4$ [93]	-
3-бутил(ДБ18К6)	$0,8 \pm 0,1$ [93]	-
3,12-дибутил(ДБ18К6)	$1,2 \pm 0,2$ [93]	-
3,12-дигексил(ДБ18К6)	$1,4 \pm 0,3$ [93]	-
ДБ24К8	$1,3 \pm 0,2$ [93]	0,01 [87]; 0,0019 [88]
[4:6]ДБ30К10	$0,7 \pm 0,17$ [93]	-
ДБ30К10	$0,9 \pm 0,15$ [93]	-
криптофикс-22	$5,3 \pm 0,8$ [104]	-
криптанд-222	$3,6 \pm 0,6$ [104]	-
криптофикс -21	$3,7 \pm 0,7$ [104]	-
гексатиа-18-краун-6	$1,1 \pm 0,3$ [104]	-

Причины рассмотренных выше противоречий и значительного разброса в величинах рассчитанных значений $G_{\text{дестр}}$ могут быть связаны как с низкой чистотой

исследованных КЭ, так и с ошибками, допущенными при проведении эксперимента. Итоги данного, раннего этапа развития радиационной химии макроциклических полиэфиров были подведены в обзоре Махлярчука и Затонского [92].

В последующие годы акцент в проводимых радиационно-химических исследованиях сместился в сторону 18-членных дициклогексанозамещенных КЭ – ДЦГ18К6 и ДтБЦГ18К6, которые продемонстрировали свою эффективность в качестве основного компонента стронций-селективных экстракционных систем. Как правило, основное внимание уделялось изучению механизма радиолиза и оценке радиационной стойкости многокомпонентных композиций на основе этих макроциклов. Результаты анализа литературы, посвященной данной проблематике, сгруппированы в виде трёх подразделов. Первый подраздел включает обзор работ, связанных с идентификацией промежуточных продуктов радиолиза краун-эфиров и их растворов в воде и органических растворителях. Во втором – собрана имеющаяся информация о конечных продуктах радиолиза краун-содержащих систем. Воздействие ионизирующего излучения на функциональные свойства экстракционных, мембранных и сорбционных систем на основе дициклогексанозамещённых краун-эфиров рассмотрено в третьем подразделе.

1.3.1 Промежуточные продукты радиолиза краун-эфиров

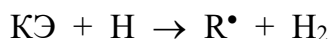
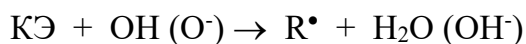
Информация о структуре и реакционной способности первичных (катион-радикалы, возбуждённые молекулы) и промежуточных (нейтральные радикалы) продуктов, образующихся при радиолизе ДЦГ18К6 и ДтБЦГ18К6, а также их растворов в различных растворителях (включая воду), является ключевой для понимания механизма деструкции, корректной идентификации конечных продуктов и определения факторов, влияющих на радиационную стойкость данных макроциклов в различных средах. В конечном счете такая информация, с одной стороны, позволит прогнозировать радиационную стойкость краун-содержащих экстрагентов в условиях воздействия ионизирующего излучения, а с другой стороны - предложить методики, позволяющие компенсировать ухудшение экстракционной способности системы в целом. Следует отметить, что сохранение циклической структуры КЭ под действием ионизирующего излучения является одним из важнейших условий стабильности его комплексообразующей способности. Известно, что КЭ обладают более высокими константами устойчивости комплексов по сравнению со своими линейными аналогами,

содержащими в структуре молекулы такое же число гетероатомов [11, 105]. Данная особенность получила название «макроциклического эффекта». Очевидно, что накопление линейных продуктов, образующихся в результате разрушения полиэфирного кольца на всех стадиях радиолиза краун-содержащей системы, будет приводить к ухудшению ее катионсвязывающей способности. С данной точки зрения, очевидна необходимость изучения структуры первичных и промежуточных продуктов радиолиза для оценки вклада процессов разрыва макроцикла в суммарный механизм деструкции.

Основными экспериментальными методами, используемыми для получения информации о структуре и реакционной способности первичных и промежуточных продуктов радиолиза КЭ и их растворов, являются импульсный радиолиз и спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Импульсный радиолиз

Импульсный радиолиз с длительностью импульсов 0,2 мкс и энергией электронов 3 МэВ был использован для изучения радиационно-химических превращений жидких незамещённых КЭ – 12-краун-4 (12K4) [106] и 15-краун-5 (15K5) [107]. Спектр оптического поглощения, зарегистрированный в диапазоне длин волн 1100-1500 нм, был приписан сольватированным электронам (e_s^-). Снижение концентрации электронов подчинялось кинетике реакции первого порядка, и константы скорости составляли $\sim 2,5 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ и $\sim 5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ для 12K4 и 15K5, соответственно. Другими словами, было обнаружено влияние размера полиэфирного кольца на время жизни e_s^- . Спектры радикальных продуктов деструкции незамещённых КЭ в рассмотренных работах зарегистрировать не удалось. Практически одновременно метод импульсного радиолиза был использован для исследования механизма радиационно-химических превращений водных растворов 18K6 [108] и ДЦГ18K6 (*цис-син-цис* изомер) [109]. Облучению подвергались разбавленные растворы макроциклов с концентрацией в диапазоне $5 \cdot 10^{-3}$ - 10^{-2} моль/л, в результате чего доминирующий вклад в механизм процесса вносило взаимодействие первичных продуктов радиолиза воды с макроциклической молекулой (косвенное действие ИИ). Так, после воздействия импульса электронов с длительностью импульса 2,3 мкс и энергией 5 МэВ в спектрах поглощения образцов были обнаружены полосы с максимумами при 720 нм и 260 нм, которые были приписаны гидратированным электронам и радикальным центрам $R^\bullet$, образующимся из молекулы краун-эфира:

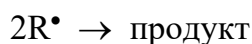


где $\text{R}^\bullet$, по мнению авторов [108, 109], представлял собой радикал $-\text{O}-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-$ макроциклического типа. Полученные константы скоростей реакций ДЦГ18К6 с продуктами радиолиза воды (ОН радикалами, Н -атомами и O^-) приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Константы скоростей радиационно-химических реакций, протекающих в водных растворах макроциклов (концентрация 10^{-2} – 10^{-3} моль) [108, 109]

Реакции	Среда	k_1 , л/(моль·с)	$2k_2$, л/(моль·с)
ДЦГ18К6 + ОН	-/-/-/-	$(10,0 \pm 1,0) \cdot 10^9$	$(5,0 \pm 0,7) \cdot 10^8$
ДЦГ18К6 + Н	pH 1,0; деаэрирована	$(9,0 \pm 0,1) \cdot 10^7$	$(2,9 \pm 0,2) \cdot 10^9$
ДЦГ18К6 + O^-	pH 13,5; насыщена N_2O	$(3,0 \pm 0,5) \cdot 10^9$	$(3,6 \pm 0,5) \cdot 10^8$

В данной таблице k_1 представляет собой константу скорости реакции ДЦГ18К6 с первичными продуктами радиолиза воды, а $2k_2$ представляет собой константу скорости гибели макроциклических радикалов в реакции второго порядка:



Относительно недавно методом импульсного радиолиза (энергия электронов 35 МэВ, длительность импульса 10 нс) была исследована реакционная способность гидроксильных радикалов, нитрат-радикалов и сульфат-радикалов по отношению к незамещённым краун-эфирам 12-краун-4, 15-краун-5, 18-краун-6 и их низкомолекулярному аналогу, 1,4-диоксану, в водной среде [110] и установлено, что она уменьшалась в ряду: $\text{ОН}^\bullet > \text{SO}_4^{\bullet-} > \text{NO}_3^\bullet$. Константа скорости реакции КЭ с гидроксил- и сульфат-радикалами росла с увеличением размера полиэфирного кольца, т.е. с увеличением количества атомов водорода в молекуле краун-эфира (таблица 6). Это позволило авторам предположить, что преобладающей реакцией данных радикалов-окислителей является отрыв атомов водорода от метиленовых групп макроцикла. Корреляция между размером макроцикла и величиной константы скорости его реакции с $\text{NO}_3^\bullet$ ($k_1(\text{NO}_3^\bullet)$) отсутствовала. Напротив, в нитратных средах было обнаружено влияние катиона металла и его природы [110] на величину $k_1(\text{NO}_3^\bullet)$.

Таблица 6 – Константы скоростей радиационно-химических реакций, протекающих в водных растворах КЭ по данным [110]

Соединение	$\bullet\text{OH}$ (Среда - 10 mM KSCN в H_2O)	$\text{SO}_4^{\bullet-}$ (Среда - 20 mM $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в H_2O)	$\text{NO}_3^\bullet$ (Среда - 5 M NH_4NO_3 в H_2O)
1,4-диоксан	$(3,4 \pm 0,2) \cdot 10^9$	$(4,2 \pm 0,2) \cdot 10^7$	$(2,3 \pm 0,1) \cdot 10^6$
12-краун-4	$(7,2 \pm 0,2) \cdot 10^9$	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^8$	$(2,3 \pm 0,1) \cdot 10^7$

15-краун-5	$(8,2 \pm 0,2) \cdot 10^9$	$(2,2 \pm 0,1) \cdot 10^8$	$(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^7$
18-краун-6	$(10,9 \pm 0,2) \cdot 10^9$	$(2,5 \pm 0,1) \cdot 10^8$	$(6,7 \pm 0,1) \cdot 10^6$

ЭПР спектроскопия

Эффективным инструментом изучения структуры первичных катион-радикалов и нейтральных радикалов является низкотемпературная ЭПР спектроскопия. С начала 90-х годов прошлого века с использованием данного метода проводились работы с целью определения структуры, механизма образования радикальных продуктов радиолита КЭ (77 К) и количественной оценки их радиационно-химические выходов (таблица 4). Так, в одной из первых публикаций на данную тему в качестве объектов исследования были выбраны незамещенные и дициклогексанозамещенные макроциклы с различным размером полиэфирного кольца (12К4, 15К5, ДЦГ24К8), а также их растворы во фреоне-113 [111, 112]. Анализ зарегистрированных спектров ЭПР позволил авторам предположить, что основными парамагнитными промежуточными продуктами радиолита изученных КЭ являлись макроциклические $-\text{O}-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-$ радикалы, образующиеся в результате отрыва атомов водорода от метиленовых групп полиэфирного кольца. Продукты, соответствующие разрыву макроцикла, обнаружены не были. Данный результат является ожидаемым для растворов КЭ в фреоне, в механизме радиолита которых доминируют процессы, вызванные косвенным действием излучения. Однако интерпретация состава продуктов, предложенная для облучённых «чистых» краун-эфиров, является дискуссионной по следующим причинам. Во-первых, все экспериментальные спектры, приводимые в работах [111, 112], оказались практически идентичными, имели очень плохое разрешение и, по существу, являлись неинформативными. Определить спектроскопические параметры, такие как константы сверхтонкой структуры и величину g -фактора, необходимые для однозначной идентификации структуры радикальных продуктов, в таких обстоятельствах было невозможно. В целом, зарегистрированные спектры резко контрастировали с результатами, полученными примерно в то же время [94, 109] и позднее [113-115]. Во-вторых, в ряде случаев, в частности, для 15-краун-5, был получен аномально высокий радиационно-химический выход радикалов $G_R(15\text{K5}) = 11,5 \text{ рад./100 эВ}$ [100], значительно превышающий радиационно-химический выход молекулярного водорода ($G_{\text{H}_2} \approx 2 \text{ молек./100 эВ}$ [97]). Вместе с тем, исходя из маршрута образования $-\text{O}-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-$ и молекулярного водорода, предположенного авторами данного исследования [100, 111,

112], и материального баланса, $G_R(15K5)$ не должен превышать $2G_{H_2}$. Данное несоответствие было проигнорировано.

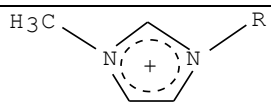
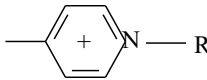
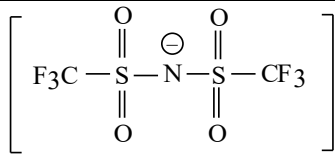
Более информативные спектры ЭПР, по сравнению с результатами работ [111, 112], были получены при γ -облучении замороженных (77К) водных растворов 18К6 и ДЦГ18К6 (*цис-син-цис* изомер) [109]. Спектры представляли собой «триплет» с наблюдаемым расщеплением $1,6 \pm 0,2$ мТл, которому были приписаны следующие значения констант СТВ: $a(\alpha)=1,6$ мТл, $a(\beta_1)=1,6$ мТл и $a(\beta_2)=0,7$ мТл. Зарегистрированный сигнал был отнесен макроциклическим $-O-\dot{C}H-CH_2-$ радикалам. По мнению авторов рассматриваемой работы, разрыв макроцикла не вносил существенный вклад в общий механизм образования промежуточных продуктов. Более того, отрыв атома водорода от метиленовой группы полиэфирного кольца также не приводил к последующему разрушению циклической структуры КЭ. Существенной проблемой работы [109] является отсутствие сигналов гидроксильных радикалов (ОН или ОД в случае дейтерированных растворов) в приведенном экспериментальном спектре ЭПР, которые также должны присутствовать в образце при 77 К. Это и свидетельствует о необходимости дальнейших исследований водных краун-содержащих систем.

Следует отметить, что информация о структуре промежуточных продуктов радиолиза КЭ в молекулярных растворителях практически отсутствует. Исключением является работа [116], в которой изучался низкотемпературный (77 К) γ -радиолиз растворов комплекса ДЦГ18К6 с перхлоратом серебра в ароматических растворителях (толуоле и бензоле). Были зарегистрированы спектры ЭПР, представляющие собой суперпозицию сигналов парамагнитных центров Ag^0 /растворитель и Ag^0 /ДЦГ18К6, обусловленных изотопами серебра Ag^{107} и Ag^{109} с $I=1/2$, и радикалов, образовавшихся из ароматического растворителя. Другими словами, в экспериментальных условиях работы [116] наблюдалось радиационное восстановление ионов Ag^+ и стабилизация Ag^0 -центров молекулой краун-эфира. Сигналов, соответствующих продуктам радиолиза ДЦГ18К6, зарегистрировано не было. К сожалению, особенности механизма радиационно-химических превращений, протекающих в указанных системах, не обсуждались.

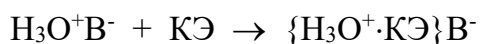
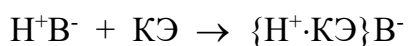
С конца прошлого века в качестве перспективной альтернативы молекулярным растворителями при разработке краун-содержащих экстрагентов, предназначенных для извлечения ионов металлов в процессах переработки ОЯТ, в частности, для селективного связывания катионов стронция, рассматриваются ионные жидкости (ИЖ) [117, 118],

обладающие рядом преимуществ по сравнению с хлороформом, алифатическими спиртами, алканами, толуолом и т.д. В качестве основных достоинств ИЖ отмечается нелетучесть при обычных температурах, низкая токсичность по сравнению с хлорорганикой и ароматическими растворителями, полярность, обеспечивающая легкость сольватации катионов и неорганических анионов, таких как нитрат-ионы, возможность варьирования катиона и аниона на стадии синтеза ИЖ, что позволяет создавать растворители с заданными, специфическими физико-химическими свойствами [117]. Радиационная химия «чистых» ИЖ исследовалась весьма интенсивно, причем пристальное внимание уделялось как количественным аспектам радиационно-химической деструкции, так и изучению ранних стадий радиолиза данных соединений, включая судьбу первичных заряженных частиц [119-121]. Фундаментальные аспекты радиолиза ИЖ подробно рассмотрены в обзоре [122]. Однако структура первичных частиц и интермедиатов, образующихся в результате радиационно-химических превращений растворов КЭ в ИЖ, практически не была изучена. Исключением являются работы, выполненные в Аргоннской Национальной Лаборатории, США, в которых методом низкотемпературной ЭПР-спектроскопии были исследованы промежуточные продукты радиолиза чистых краун-эфиров (12К4, 15К5, 18К6, ДЦГ18К6 и низкомолекулярного аналога – 1,4-диоксана) и их растворов в ИЖ на основе катионов имидазолия и пиридиния [115], структурные формулы которых представлены в таблице 7.

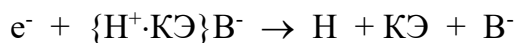
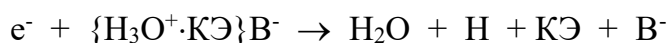
Таблица 7 – Ионные жидкости на основе катионов имидазолия и пиридиния

Соединение	Структурная формула
Катион	
$C_n\text{mim}^{+} = 1\text{-метил-3-алкилимидазолий}$	
$C_n\text{MePy}^{+} = 1\text{-алкил-4-метилпиридиний}$	
Анион	
$\text{NTf}_2^{-} = (\text{бис}[(\text{трифторметил})\text{сульфонил}]\text{имид})$	
$\text{TfO} = \text{трифторметансульфонат}$	$\text{CF}_3\text{SO}_3^{-}$
Тетрафторид бора	BF_4^{-}
Гексафторид фосфора	PF_6^{-}

Из анализа результатов, представленных авторами работы [115], следуют несколько важных выводов. Прежде всего, в качестве промежуточных продуктов радиолиза «чистых» краун-эфиров были идентифицированы макроциклические $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ и формильные ($\text{H}\dot{\text{C}}\text{O}$) радикалы. Корректность отнесения спектров ЭПР макроциклическим радикалам была подтверждена результатами следующего эксперимента: были приготовлены 0,1 М водные растворы полиэфиров, содержащие наночастицы анатаза (TiO_2 , диаметр частиц 2 нм), и облучены при 77К наносекундными импульсами Nd лазера (355 нм). В результате фотовозбуждения анатаза и последующих реакций происходило фотокаталитическое образование радикалов $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$. Их спектр ЭПР представлял собой «триплетный» сигнал с наблюдаемым расщеплением линий $\Delta B \approx 1,8$ мТл. Макроциклические радикалы в основном состоянии оказались устойчивы и не подвергались фрагментации по полиэфирной связи, что согласуется с предположением, высказанным в работе Б.Г. Ершова и соавт. [109]. Несмотря на то, что спектры ЭПР облученных растворов незамещенных и дициклогексанозамещенных макроциклов в ИЖ оказались сложными для однозначной интерпретации, в них также удалось выделить линии, соответствующие макроциклическим и формильным радикалам. Радиационно-химические выходы парамагнитных продуктов G_R , образовавшихся из КЭ и растворителя, при варьировании концентрации макроциклического лиганда были практически пропорциональны электронным долям соответствующих компонентов, что, по мнению авторов, свидетельствовало об отсутствии процессов переноса заряда и/или энергии возбуждения в исследованных системах [115]. Еще один важный вывод был связан с возможностью появления «химического» канала образования атомарного водорода и его последующих реакций. Так, авторы цитируемой работы отметили, что Н-атомы, образовавшиеся из КЭ, могут взаимодействовать с катионами имидазолия или пиридиния и, таким образом, следует ожидать радиационную защиту макроцикла катионом ИЖ. Реализация такого сценария вероятна при относительно небольших поглощенных дозах. С другой стороны, с увеличением продолжительности облучения в системе будет происходить накопление кислотных продуктов радиолиза аниона ИЖ (H^+V^- или $\text{H}_3\text{O}^+\text{V}^-$), которые способны протонировать краун-эфир:

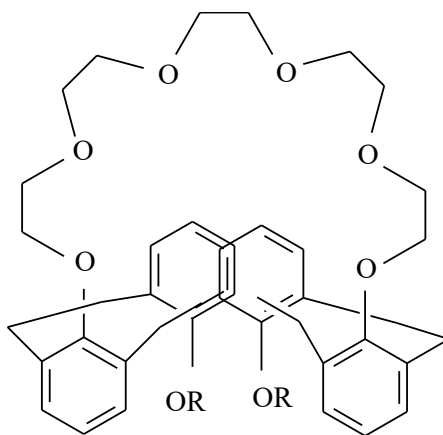


Протонированная форма макроцикла ($\{H_3O^+ \cdot KЭ\}$), в свою очередь, может представлять собой более глубокую ловушку для электронов по сравнению с органическим катионом ИЖ:



В результате появляется канал образования «дополнительного» количества атомарного водорода. Взаимодействие H-атомов с КЭ будет приводить к увеличению G_R макроциклических радикалов, последующие реакции которых (в частности, диспропорционирование) могут являться причиной деструкции макроцикла и снижения экстракционной способности растворов КЭ в галогенсодержащих ИЖ. По-видимому, похожую последовательность радиационно-химических превращений, включающих образование протонированных макроциклов, наблюдали при радиолизе растворов КЭ в хлорорганических растворителях (хлороформе, дихлорэтано и т. п.). Соответствующие примеры рассмотрены ниже в *подразделе 1.3.3*.

Недавно методом ЭПР-спектроскопии были исследованы парамагнитные промежуточные продукты радиолиза каликсарен-краун-эфира [123], структурная формула которого представлена ниже.



R = n-октил

Структурная формула каликсарен-краун-эфира [123]

Раствор данного соединения в ионной жидкости, включающей в свой состав катион пиридиния и бис(трифторметилсульфонил)имид-анион, продемонстрировал эффективную экстракцию катионов Sr^{2+} из водной фазы в широком диапазоне концентрации HNO_3 . Макроциклический лиганд облучали при 300 К, а запись спектров ЭПР проводили в температурном диапазоне от 100 до 440 К. Зарегистрированный плохо

разрешенный триплет с наблюдаемым расщеплением линий $\Delta B \approx 0,5-0,6$ мТл был приписан О-центрированным радикалам с неспаренным электроном, локализованном на атоме кислорода, в окружении которого отсутствуют протоны. Конкретная структура образовавшегося парамагнитного центра не обсуждалась.

Приведенный выше анализ литературы свидетельствует об очевидном недостатке данных, необходимых для достоверной идентификации структуры промежуточных продуктов радиолиза КЭ и краун-содержащих систем, детального понимания механизма их образования и последующих радиационно-химических превращений. Прежде всего, информация о строении и реакционной способности радикальных продуктов, образующихся в условиях *прямого действия* ИИ на макроциклические лиганды, в настоящее время практически отсутствует. Такая ситуация, в частности, может наблюдаться при облучении концентрированных растворов КЭ в алифатических спиртах, т. е. в системах, в которых потенциалы ионизации КЭ и растворителя примерно равны. Чуть больше внимания было уделено изучению радиолиза КЭ в воде и ионных жидкостях. Было заявлено, что основными парамагнитными продуктами деструкции макроцикла в обоих случаях являлись макроциклические $-O-\dot{C}H-CH_2-$ радикалы [109, 115]. Хотя было указано, что образование данных частиц при облучении растворов в ИЖ происходит в результате прямого действия ИИ [115], велика вероятность того, что доминирующим каналом является взаимодействие макроцикла с радикальными продуктами радиолиза растворителя ($\cdot F$, $\cdot CF_3$, $\cdot CF_3SO_3^-$ и других радикалов, образующихся из аниона ИЖ). Другими словами, поскольку концентрация КЭ в исследованных системах была относительно невысокой (8-14 мольн. %), существенный вклад в общий механизм радиолиза макроцикла может вносить *косвенное действие* ионизирующего излучения. Также вызывает вопросы полнота и корректность идентификации радикальных продуктов в данных системах. Логичным представляется проведение дальнейшего анализа пост-радиационных превращений радикальных центров, вызванных, например, размораживанием их диффузионной подвижности в ходе разогрева облучённых при низких температурах (77 К) образцов. Однако до настоящего времени такие исследования не проводились. Еще одним фактором, которому не было уделено внимание, является влияние на радиолиз макроцикла солей металлов, которые присутствуют в реальных перерабатываемых р/а растворах в граммовых количествах (таблица 8). В таких условиях существенная часть КЭ в системе, подвергающейся воздействию ИИ, может находиться

в виде макроциклических комплексов, особенности радиационно-химических превращений которых фактически не известны.

Таблица 8 – Составы растворов, моделирующих рафинаты процессов переработки ТВЭЛов

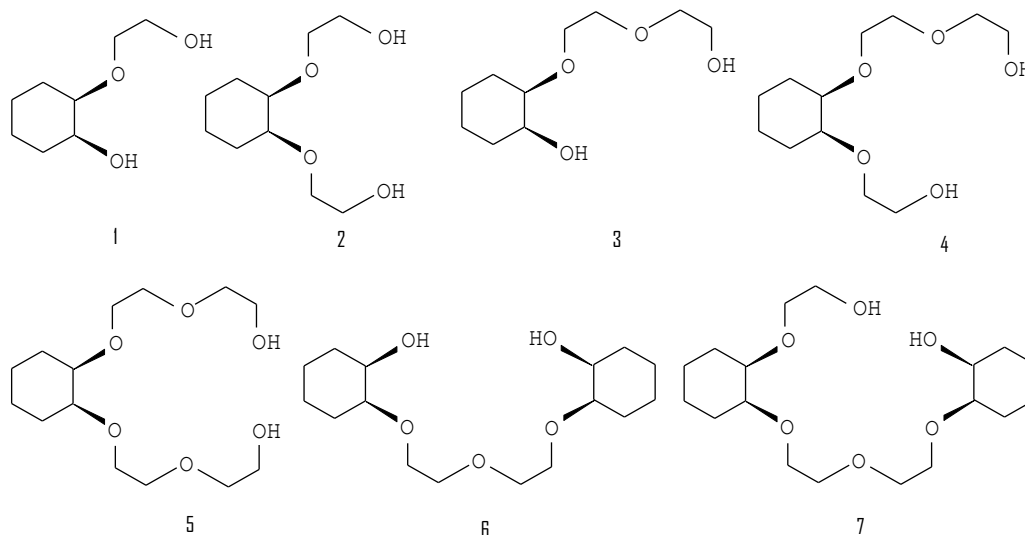
HNO ₃	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Ссылка
180 г/л		0,1-0,5 г/л	0,23 г/л	0,005-0,12 г/л	[124]
1,0 моль/л	0,012 моль/л	0,0014 моль/л	0,0013 моль/л	6,6·10 ⁻⁵ моль/л	[125]
350 г/л		2,0 г/л	0,2-1,3 г/л	1,0-2,5 г/л	[126]
0,5-3,0 моль/л			0,010 М	0,415 г/л	[127]
1,0 моль/л	-	200 ч./млн.	2 ч./млн.	-	[128]
1,26 моль/л (H ⁺)	3,86·10 ⁻² моль/л	3,41·10 ⁻² моль/л	5,15·10 ⁻³ моль/л		[129]
120 г/л	-	1,0 г/л	0,5 г/л	0,3 г/л	[130]
1,0 моль/л	-	-	0,142 г/л	0,379 г/л	[131]
3,0 моль/л		-	0,03 г/л	0,06 г/л	[132]

1.3.2 Конечные продукты радиолиза дициклогексанозамещённых краун-эфиров и многокомпонентных систем на их основе

Анализ конечных продуктов радиолиза, образующихся в краун-эфирах и многокомпонентных системах на их основе, представляет собой сложную задачу как с химической, так и экспериментальной точки зрения. Согласно литературным данным, радиационно-химические выходы деструкции макроциклических лигандов незначительны (меньше 1 молекул/100 эВ [109, 133]). Соответственно, для надежной идентификации образующихся соединений требуются дополнительные процедуры по концентрированию и разделению. Одним из наиболее подходящих экспериментальных методов для решения данной задачи является хромато-масс-спектрометрия. Ниже будут рассмотрены примеры использования данного метода физико-химического анализа для определения структуры продуктов радиационно-химической деструкции КЭ и многокомпонентных систем на их основе.

Цикл работ, посвященных идентификации конечных продуктов радиолиза *цис-син-цис* изомера ДЦГ18К6, образующихся при облучении его азотнокислых растворов в присутствии уранил-нитрата, был опубликован группой французских исследователей [84, 133-135]. После облучения образцов органические компоненты системы экстрагировали из водной фазы в хлороформ, разделяли хроматографией и анализировали масс-

спектрометрией электронного удара с химической ионизацией (NH_3), ЯМР- и ИК-спектроскопией [84]. Были предложены структурные формулы 7 соединений, образовавшихся, по мнению авторов указанных работ, в результате разрушения молекулы ДЦГ18К6, и рассчитаны соответствующие радиационно-химические выходы:



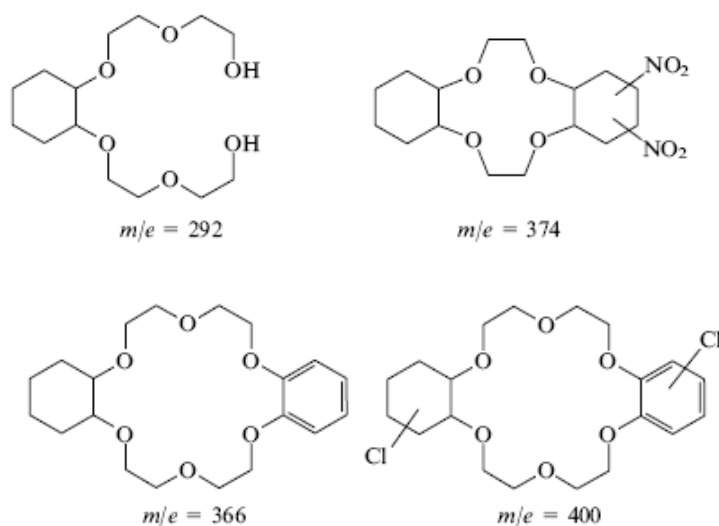
**Конечные продукты радиолита азотнокислых растворов ДЦГ18К6 согласно
данным работ [133, 134]**

Выход деструкции ДЦГ18К6 $G_{\text{дестр.}}$ составил 0,75 молек./100 эВ. На последующих этапах работы [133, 134] соединения 1-7 были синтезированы, и была оценена их экстракционная способность. Оказалось, что присутствие данных ациклических продуктов практически не влияет на извлечение солей урана и стронция из азотнокислых растворов экстрагентом ДЦГ18К6/ CHCl_3 . Кроме того, была проведена оценка влияния концентрации уранил-нитрата на радиационную стойкость ДЦГ18К6 [135]. Растворы азотной кислоты (С_{HNO_3} составляла 1 и 2 моль/л), содержащие 0,53 ммоль ДЦГ18К6 и 5, 50 и 250 г/л уранил-нитрата, облучали до 3,3 МГр и затем продукты радиолита экстрагировали дихлорметаном. Органическую фазу анализировали газовой хроматографией и рассчитывали радиационно-химические выходы конечных продуктов $G_{\text{дестр.}}$. Особое внимание было уделено их стереохимической конфигурации. В отсутствии уранил-ионов увеличение концентрации азотной кислоты от 1 до 2 моль/л не приводило к увеличению $G_{\text{дестр.}}$. Суммарные радиационно-химические выходы $\Sigma G_{\text{дестр.}}$ в 2 М HNO_3 варьировались в диапазоне от 0,8 до 1 молек./100 эВ в зависимости от концентрации уранил-нитрата. В случае максимальной исследованной концентрации уранил-нитрата (250 г/л), увеличение концентрации кислоты С_{HNO_3} приводило к снижению выходов наиболее фрагментированных соединений 1 и 3 (см. структурные формулы, приведенные

выше) в три раза, тогда как выход наименее фрагментированного продукта 7 увеличивался в три раза. Это было объяснено «темплатным» эффектом вследствие образования комплекса ДЦГ18К6 с уранил-нитратом, что способствовало рекомбинации фрагментов. На основании низких значений $G_{\text{дестр.}}$ было сделано заключение о высокой радиационной стойкости *цис-син-цис*-изомера ДЦГ18К6 в азотнокислой среде и увеличении данной стойкости в присутствии уранил-нитрата. Следует отметить, что ряд результатов и выводов, представленных в рассмотренных выше публикациях, требует критического осмысления. Прежде всего, вследствие достаточно низкой концентрации макроцикла (0,27 моль/л) при облучении раствора ДЦГ18К6 должны доминировать процессы косвенного действия ионизирующего излучения. Другими словами, следует ожидать, что взаимодействие макроцикла с продуктами радиолиза воды и HNO_3 (прежде всего, гидроксильными $\bullet\text{OH}$ и нитратными $\bullet\text{NO}_3$ радикалами), будет вносить значительный вклад в общий механизм процесса. В частности, это будет приводить к отрыву Н-атомов от метиленовых групп полиэфирного кольца с образованием макроциклических $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ радикалов в качестве промежуточных продуктов и, в конечном счете, к накоплению гидроксильрованных и нитрованных производных ДЦГ18К6. Такая тенденция была продемонстрирована в работе [136] при облучении двухфазной системы ДЦГ18К6/тетрахлорэтан – 3М HNO_3 . Однако этот маршрут деструкции лиганда авторами работ [84, 133-135] не рассматривался. Напротив, в качестве основного процесса радиолиза был предложен двойной разрыв С-О связей макроцикла, достаточно сомнительный с точки зрения современных радиационно-химических представлений. Более предпочтительным представляется объяснить образование нециклических конечных продуктов одиночным разрывом полиэфирной С-О связи в результате окисления $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ радикалов и последующих реакций перекисных производных. В этом случае следует ожидать образование концевых альдегидных или карбоксильных групп (как, например, наблюдалось в работе Ершова и Селивёрстова [109]), которые отсутствуют в приведенных выше структурах 1-7 (стр. 51). Что касается расчета и сравнения радиационно-химических выходов конечных продуктов в присутствии и в отсутствии уранил-нитрата, следует отметить следующее. Во втором случае облучаемый раствор содержит значительное количество тяжёлых ядер (урана). Эту особенность необходимо принимать во внимание при проведении дозиметрических измерений. Однако подробности дозиметрии в данных статьях не приводятся, что не

позволяет убедиться в корректности количественных измерений радиационно-химических выходов. Ещё одним весьма важным фактором является чистота использованного в работе *цис-син-цис*-ДЦГ18К6. Принимая во внимание достаточно низкие радиационно-химические выходы конечных продуктов радиолиза (в диапазоне от 0,01 до 0,29 молекул/100 эВ, таблица 5 в работе [133]) и идентичность структур соединений, приведенных в работах [133, 134], и побочных продуктов гидрирования дибензозамещенного прекурсора (ДЦГ18К6 и ДтБЦГ18К6 получают гидрированием ДБ18К6 и ДтББ18К6, соответственно) [137, 138], чистота исходного ДЦГ18К6 является критически важным фактором и должна тщательно контролироваться.

Радиолиз двухфазной модельной краун-содержащей системы, имитирующей состав стронций-селективного экстрагента, был изучен Мясоедовой с соавт. [136]. Облучению подвергали 0,1 моль/л раствор ДЦГ18К6 в 1,1,2,2-тетрахлорэтаноле, перемешиваемый на воздухе с 3М HNO₃. Поглощённая доза составляла ~10⁵ Гр. Затем органическую фазу отделяли, растворитель выпаривали и остаток анализировали хромато-масс-спектрометрией. Было обнаружено более 40 конечных продуктов радиолиза. Вероятная структура продуктов, соответствующая основным пикам в хроматограмме, показана ниже:



Конечные продукты радиолиза системы «ДЦГ18К6 в 1,1,2,2-тетрахлорэтаноле/3М HNO₃» согласно данным работы [136]

Предложенная схема радиационно-химических превращений включала:

- окисление краун-эфира, после чего следовал разрыв макроцикла и образование ациклических продуктов;

- присоединение к ДЦГ18К6 продуктов радиолиза тетрахлорэтана и азотной кислоты;
- фрагментацию макроцикла с потерей этиленоксидного звена, приводящую к образованию циклических структур меньшего размера (по аналогии с фрагментацией в масс-спектрометре электронного удара [139, 140]); и
- дегидрирование циклогексильного кольца.

В упрощенном виде процессы радиолиза представлены на Схеме 1.

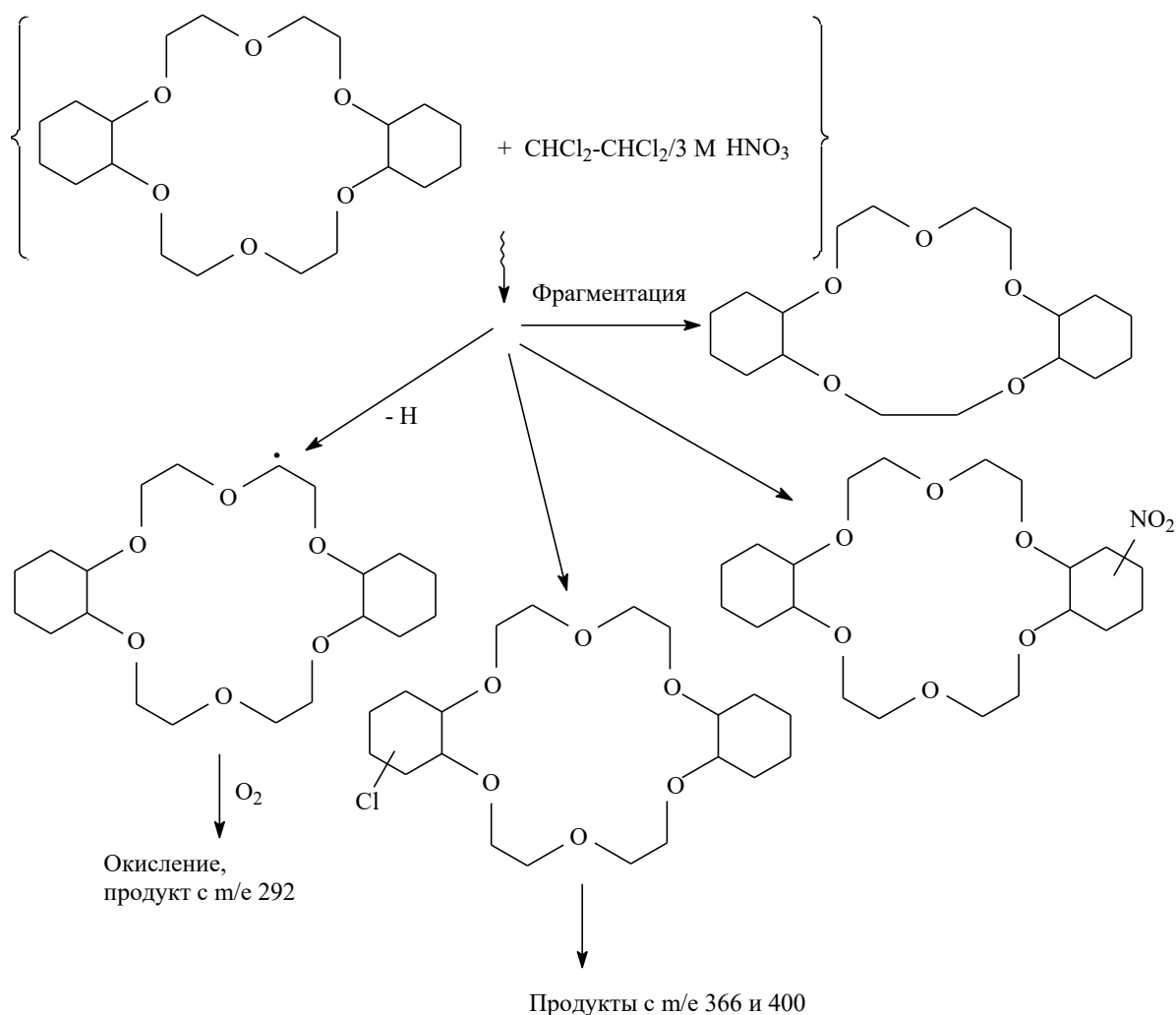
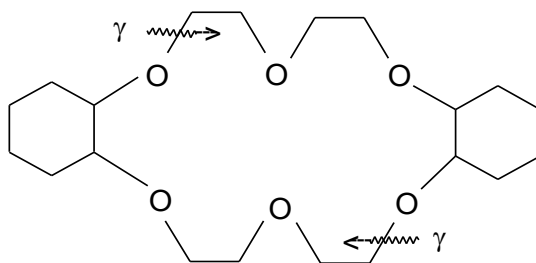


Схема 1 – Радиационно-химические превращения ДЦГ18К6 в двухфазной системе [136]

Что касается дегидрирования циклогексильных заместителей, авторами отмечается, что, по меньшей мере, два наиболее интенсивных пика в хроматограмме, а именно, m/z 366 и 400, по-видимому, принадлежат побочному продукту гидрирования ДБ18К6 (прекурсора, используемого при синтезе ДЦГ18К6). Это еще раз указывает на

необходимость тщательной очистки и характеристики ДЦГ18К6 перед проведением радиационно-химических тестов.

Были исследованы превращения и радиационная стойкость *цис-син-цис*- и *цис-анти-цис*-изомеров ДЦГ18К6 и их комплексов с нитратом стронция в твердой фазе. Образцы подвергали γ -облучению на воздухе и конечные продукты радиолита анализировали ИК-спектроскопией и хромато-масс-спектрометрией [83]. При поглощённых дозах менее 500 кГр деградации «свободного» краун-эфира обнаружить не удалось. Увеличение поглощённых доз до 1500 кГр привело к появлению в хроматограмме пика, приписанного основному продукту радиолита, в ИК-спектре которого были идентифицированы полосы поглощения карбонильных и гидроксильных групп. Внимание авторов работы [83] также было привлечено к стереоизомерным аспектам радиационной стойкости ДЦГ18К6. Было обнаружено, что *цис-син-цис*-ДЦГ18К6 обладает более высокой стойкостью по сравнению с *цис-анти-цис*-изомером. Кроме того, комплекс *цис-син-цис*-ДЦГ18К6 с нитратом стронция оказался менее стойким к деградации по сравнению со «свободным» краун-эфиром. В качестве основного процесса радиолита авторы предположили симметричный разрыв двух эфирных связей, приводящий к образованию моноциклогексано-замещённого полиэфира:



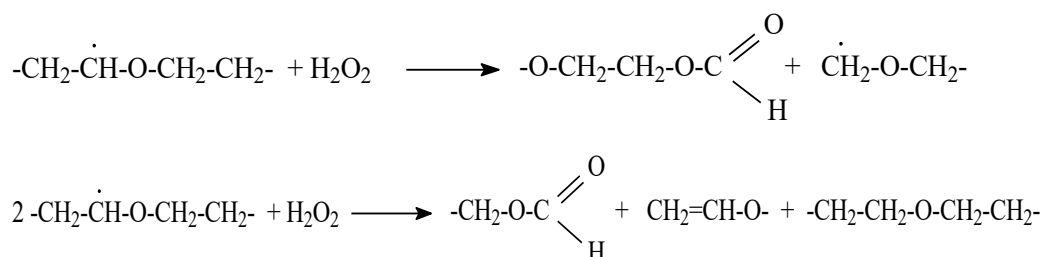
Радиолиз макроцикла ДЦГ18К6 по данным работы [83]

Такая схема распада молекулы ДЦГ18К6 очень уязвима для критики, поскольку подходы, применяемые при интерпретации масс-спектров электронного удара (газофазное состояние вещества), весьма ограниченно применимы при анализе процессов твердофазного радиолита. В последнем случае велика роль релаксационных процессов и поглощенная энергия может быть диссипирована без фрагментации макроциклической молекулы.

Недавно были опубликованы результаты исследования радиационной стойкости комплекса ДЦГ18К6 (стереоизомерия макроциклической молекулы не была указана) с

нитратом стронция в диапазоне более низких поглощённых доз [141]. Макроциклический комплекс был синтезирован и охарактеризован методами рентгеноструктурного анализа и рентгеновской спектроскопией тонкой структуры протяжённого поглощения (EXAFS). Образцы облучали (^{60}Co) на воздухе при комнатной температуре (298 ± 4 К), мощность дозы составляла 150 Гр/мин. По мнению авторов данной работы, несмотря на частичное окисление макроцикла с образованием гидроксильных и карбонильных групп, комплекс ДЦГ18К6· $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ продемонстрировал высокую радиационную стойкость, поскольку даже при поглощённой дозе 400 кГр, по данным EXAFS-спектроскопии, существенного изменения координационного числа Sr^{2+} и длины связей $\text{Sr}-\text{O}$ не наблюдалось.

Конечные продукты радиолиза водных растворов 18К6 и ДЦГ18К6 были проанализированы с использованием ИК-спектроскопии [109]. Оказалось, что в данных краун-эфирах при облучении в отсутствие кислорода воздуха образуются соединения, содержащие альдегидные группы. Отличие между незамещённым и дициклогексанозамещённым КЭ состояло в том, что в растворе 18К6 не наблюдалось образование нерастворимых соединений при облучении дозами вплоть до 0,25 МГр, в то время как в случае растворов ДЦГ18К6, начиная с дозы ≥ 5 кГр, выпадал нерастворимый в воде и обычных органических растворителях осадок. Были определены радиационно-химические выходы деструкции макроцикла в водных растворах данных КЭ. Они составили 0,9 и 0,6 молекул/100 эВ для ДЦГ18К6 и 18К6, соответственно. Было предположено, что альдегидные группы образуются при взаимодействии макроциклических $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ радикалов с пероксидом водорода H_2O_2 или в результате их диспропорционирования:



На основании полученных результатов в работе [109] был сделан вывод о глубоких радиационно-химических превращениях макроцикла при облучении его водных растворов.

Были опубликованы результаты исследования радиолиза водного раствора ДЦГ18К6 ($C_{\text{ДЦГ18К6}} = 0,01$ моль/л) [142, 143]. Облучение проводили на воздухе ^{60}Co при

комнатной температуре до поглощенных доз в диапазоне 10-500 кГр. Конечные продукты радиолиза анализировали методами термогравиметрического анализа (ТГА), гелепроникающей хроматографии (ГПХ) и ИК-спектроскопии. В результате облучения наблюдалось образование осадков двух типов – бледно-жёлтого прозрачного твёрдого вещества (А) и желтовато-белого порошка (В) с аномально высоким общим выходом (конверсией ДЦГ18К6). По данным ГПХ молекулярные массы продуктов А и В составляли 817 г/моль и $2,69 \cdot 10^6$ г/моль, соответственно. Данные соединения были приписаны продуктам полимеризации ДЦГ18К6. По мнению авторов [142, 143], роль прекурсора полимерных продуктов играли макроциклические радикалы, образующиеся в результате взаимодействия продуктов радиолиза воды с КЭ и претерпевающие перегруппировку с образованием ненасыщенных соединений (Схема 2):

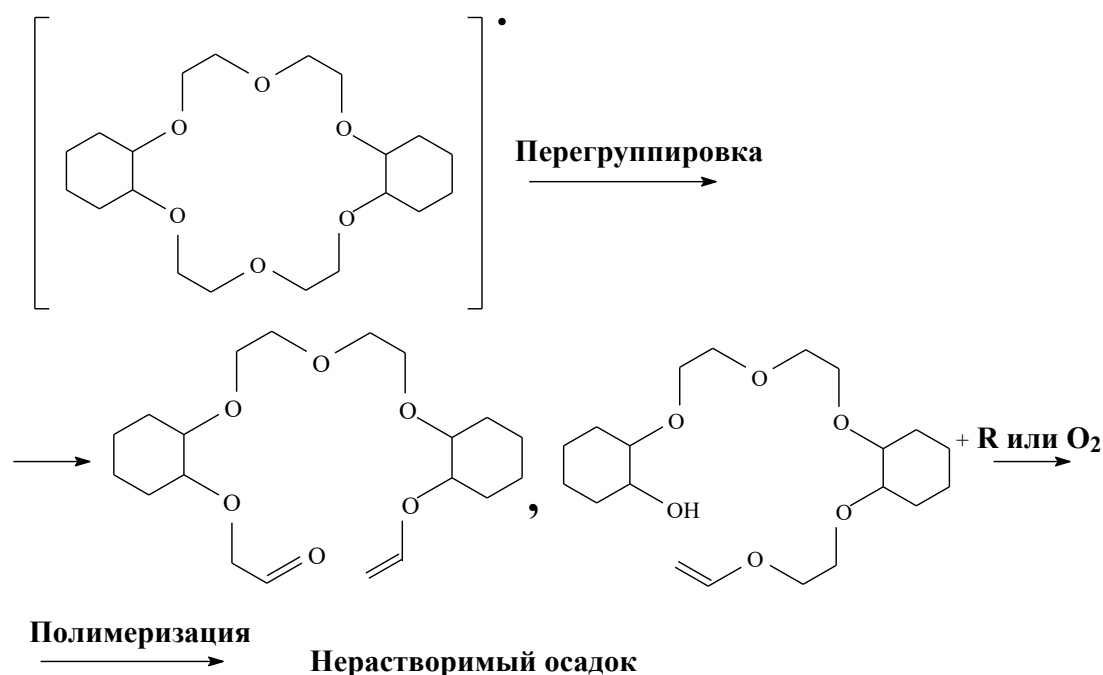


Схема 2 – Радиационно-химические превращения, протекающие в водном растворе ДЦГ18К6 [142]

Кроме того, было отмечено существование зависимости разрушения КЭ от мощности дозы - при снижении мощности дозы от 50 до 30 Гр/мин, общий выход осадка при 300 кГр увеличивался от 85% практически до 100%. Исходя из современных радиационно-химических представлений, такая высокая конверсия краун-эфира в разбавленном водном растворе трудно объяснима. Действительно, принимая во внимание представленные данные по конверсии КЭ и учитывая его электронную долю в облучаемой системе ($\epsilon=0,004$), можно оценить $G_{\text{дестр. ДЦГ18К6}}$. Данная величина

составляет порядка 80 молекул/100 эВ, что предполагает цепной механизм радиационно-химических превращений. Следует отметить, что в рассмотренной выше работе [109], в аналогичных условиях радиационно-химический выход деструкции *цис-син-цис*-ДЦГ18К6 был существенно ниже и составлял 0,9 молекул/100 эВ, а в работе Драе и соавт. [133], в ещё более жесткой окислительной среде, был получен $G_{\text{дестр}}$ равный 0,75 молекул/100 эВ.

Та же группа авторов впоследствии опубликовала результаты исследования влияния катионов металлов, присутствующих в водных растворах, на радиационную стойкость ДЦГ18К6 [144]. Растворы ДЦГ18К6 с концентрацией 0,01 М подвергали γ -облучению (^{60}Co) на воздухе при 20°C в присутствии ионов K^+ и Sr^{2+} (концентрации ионов металлов – $4 \cdot 10^{-4}$ и 0,01 М). Природа аниона указана не была. Поглощённая доза находилась в диапазоне от 30 до 500 кГр (мощность дозы 50 Гр/мин). Было обнаружено, что ионы металлов (Me^{n+}) увеличивали выход осадка, который авторы, так же как в своей предыдущей работе [142], приписали полимерному продукту. В частности, добавление Me^{n+} в эквимольном количестве по отношению к ДЦГ18К6 приводило к росту конверсии от 85,3% (раствор, не содержащий соли металлов) до 99,7% и 90,8% для Sr^{2+} и K^+ , соответственно. С другой стороны, отмечалось, что присутствие катионов металлов не влияет на химическую структуру конечных продуктов радиолиза. Самих ионов металлов в осадках обнаружено не было. Тесты также показали, что продукты деструкции ДЦГ18К6 оказались не способны экстрагировать катионы стронция. Из этого был сделан вывод о существенной роли процессов разрыва полиэфирного кольца при радиолизе. Как и в случае результатов, представленных в [142], среднечисленная молекулярная масса (M_n) продукта радиолиза составляла $\sim 10^6$ г/моль. Следует отметить, что авторы также наблюдали полное подавление образования осадка при облучении раствора ДЦГ18К6 в присутствии 1 М азотной кислоты. Это было объяснено образованием водорастворимых соединений при взаимодействии нитратных радикалов с олигомерными или полимерными продуктами радиолиза ДЦГ18К6.

Выводы работ [142] и [144] требуют дополнительного обсуждения. Прежде всего, не понятна природа столь высокой конверсии КЭ в разбавленном водном растворе. Приведённые радиационно-химические выходы деструкции ДЦГ18К6 (Таблица 9) были рассчитаны, исходя из полного поглощения энергии ИИ краун-эфиром. Другими словами, электронная доля (ϵ) краун-эфира в облучаемом растворе не была учтена, и по умолчанию

авторами постулируется перенос поглощённой энергии с молекулы воды на макроцикл. Действительно, потенциал ионизации (ПИ) молекулы воды (12,6 эВ [145]) заметно превышает ПИ ДЦГ18К6 (9,45 эВ [146]). Исходя из этого, можно ожидать усиление деструкции макроцикла из-за переноса поглощенной энергии от воды на растворенный лиганд на ранних стадиях радиолиза. Вместе с тем, возможность образования полимерных продуктов с высокими молекулярными массами в разбавленных водных растворах из соединения, не содержащего реакционноспособные группы (в частности, двойные связи), является дискуссионной. Более вероятным процессом представляется взаимодействие нейтральных радикалов, образовавшихся из КЭ, например, с гидроксильными радикалами с образованием гидроксильированных производных КЭ. Те же доводы можно привести, рассматривая возможность образования полимерного продукта в результате комбинации макроциклических радикалов по аналогии с процессами сшивания макромолекул в полимерах и их водных растворах. Достоверность количественных данных, приводимых в работах [142, 144], также вызывает ряд вопросов. В частности, поглощённые дозы, дающие фактически одну и ту же конверсию ДЦГ18К6 (~99% в случае присутствия в растворе катионов Sr^{2+}), которые приведены в таблицах 1 и 4 работы [144], различаются почти в 17 раз (500 и 30 кГр). Всё вышеизложенное свидетельствует о необходимости проведения детальных исследований радиационно-химических превращений водных растворов ДЦГ18К6.

Таблица 9 – Радиационно-химические выходы деструкции краун-эфиров в растворах H_2O и ИЖ $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$

Состав облучаемой системы	$G_{\text{дестр.}}, \text{ молекул/100 эВ}$	Ссылка
0,01 М ДЦГ18К6 + H_2O	2,28	[144]
0,01 М ДЦГ18К6/0,01М K^+ + H_2O	2,84	[144]
0,01 М ДЦГ18К6/0,01М Sr^{2+} + H_2O	3,19	[144]
0,1 М ДЦГ18К6 + $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$	$0,6 \pm 0,1$	[147]
0,1 М ДтБЦГ18К6 + $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$	$0,6 \pm 0,1$	[147]
0,1 М Б18К6 + $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$	$0,9 \pm 0,1$	[147]

Было изучено влияние γ -облучения (^{60}Co) на свойства экстрагента, включающего, среди прочих компонентов, ДтБЦГ18К6, растворённый в разветвлённом алкане Isopar L ($\text{C}_{\text{КЭ}}=0,074\text{М}$) [148]. В ходе облучения органическая фаза контактировала с равным объёмом 1,5 М азотной кислоты. Водную и органическую фазы перемешивали путем барботирования воздуха. При поглощённых дозах выше 128 кГр в результате

постепенного испарения органической фазы в облучаемой системе происходило образование жёлто-оранжевой третьей фазы. Данная фаза оказалась нерастворимой ни в Isopar L, ни в азотной кислоте. Авторы также проанализировали роль продуктов радиолиза воды и азотной кислоты в радиационно-химических превращениях данной экстракционной системы. Было установлено, что NO_2 радикал является промежуточным продуктом, вносящим существенный вклад в образование конечных продуктов радиолиза, причём нитрование ароматических групп модификатора является основным каналом, приводящим к образованию окрашенных продуктов. Процессы радиолиза ДтБЦГ18К6 в данной работе не обсуждались.

Был исследован радиолиз трёх экстракционных систем, содержащих краун-эфиры ДЦГ18К6, ДтБЦГ18К6 и бензо-18-краун-6 (Б18К6) в качестве комплексообразующего агента и ионную жидкость $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ в качестве растворителя [147]. Структурная формула ионной жидкости $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$, включающей катион имидазолия и анион бис(трифторметилсульфонил)имида, приведена в таблице 7 на стр. 47. Растворы облучали на воздухе при $298 \pm 4\text{K}$, используя источник ^{60}Co . Мощность дозы составляла 220 Гр/мин. Для количественного контроля концентрации краун-эфиров в ИЖ применялись методы сверхвысокоэффективной жидкостной хроматографии/квадрупольной время-пролётной масс-спектрометрии и масс-спектрометрии высокого разрешения с ионизацией электрораспылением. Рассчитанные радиационно-химические выходы деструкции краун-эфиров приведены в таблице 9. На основании полученных значений $G_{\text{дестр.}}$, авторы расположили КЭ в следующий ряд уменьшения их радиационной стойкости: ДЦГ18К6 > ДтБЦГ18К6 > Б18К6. Основным канал радиолиза, по мнению авторов, представлял собой присоединение метильного, трифторметильного, бутильного и $[\text{C}_4\text{mim}]$ радикалов, образовавшихся из ИЖ (Схема 3), к макроциклу. Следует отметить, что, как и при анализе работ [142, 144], в данном случае возникает ряд вопросов, касающихся корректности интерпретации результатов. В частности, в масс-спектрах облученных образцов практически отсутствовали сигналы материнского иона КЭ, хотя содержание ДЦГ18К6 и ДтБЦГ18К6 в растворе при данной поглощённой дозе, по оценке авторов, составляло примерно 60%, а Б18К6 - >30% от их исходного количества. С другой стороны, в данной работе не приводятся спектры облученной ИЖ в отсутствии КЭ. Включение в статью таких спектров повысило бы достоверность интерпретации конечных продуктов. И, наконец, исходя из анализа структур исследованных КЭ, ряд изменения их радиационной

стойкости, показанный выше, необычен. Логичным было бы ожидать противоположную тенденцию – наименьшую деструкцию в случае бензозамещённого КЭ (Б18К6) по причинам, обсужденным выше.

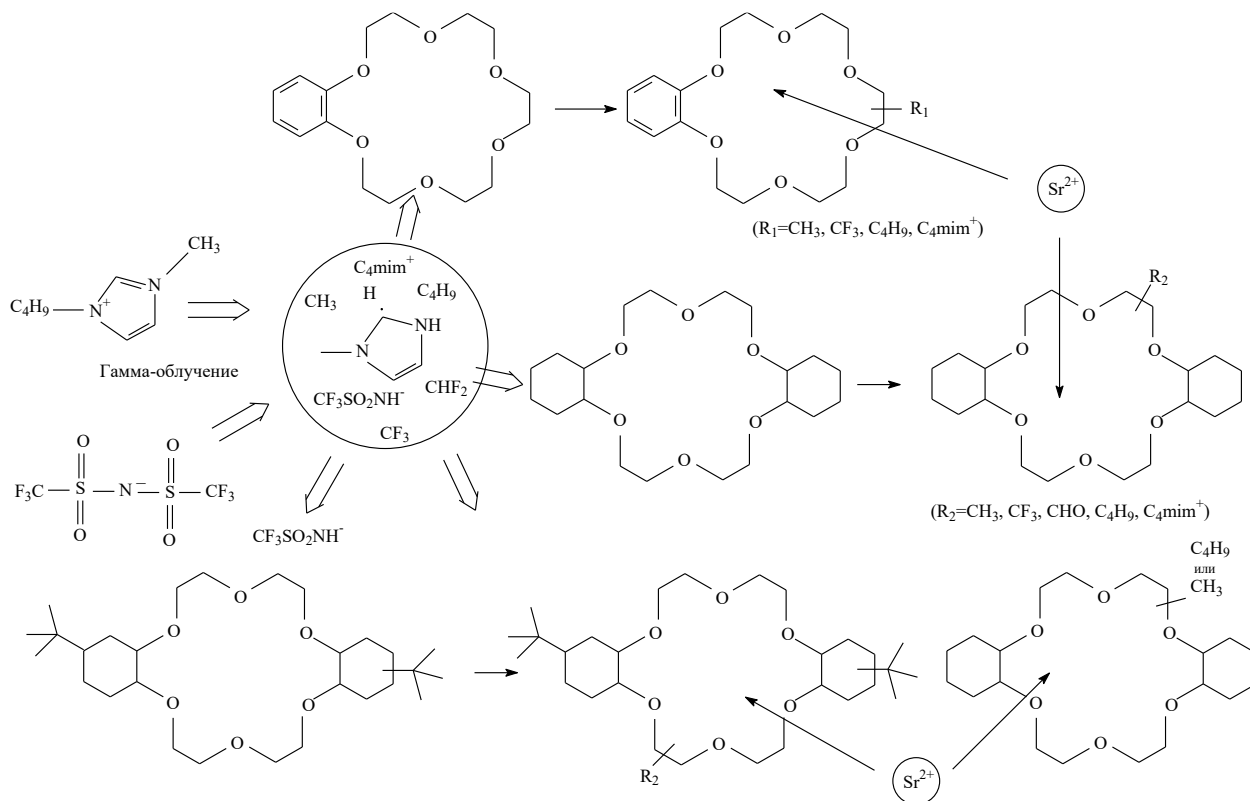


Схема 3 – Радиационно-химические превращения макроциклов в ионной жидкости $[C_4mim][NTf_2]$ согласно данным работы [147]

1.3.3 Радиационная стойкость композиций на основе дициклогексанозамещённых краун-эфиров

Как правило, под радиационной стойкостью композиций на основе КЭ понимают их способность сохранять функциональные характеристики, в частности экстракционную или сорбционную способность, под действием ионизирующего излучения. Оценку краун-содержащих систем проводят, контролируя снижение коэффициента распределения катионов металла (ΔD_{Me}) между водной и органической фазами с ростом поглощённой дозы. D_{Me} рассчитывают следующим образом:

$$D_{Me} = C_{орг}/C_{водн},$$

где $C_{орг}$ и $C_{водн}$ представляют собой равновесные концентрации катионов металла в органической и водной фазе, соответственно.

При тестировании адсорбентов (включая импрегнаты) коэффициент распределения металла рассчитывают по формуле:

$$D_{\text{Me}} = ((C_0 - C_t)/C_t) \cdot (V_{\text{водн.}}/W_{\text{сорб}}),$$

где C_0 – концентрация катионов металла в исходном водном растворе, C_t – концентрация катионов металла в водной фазе в момент времени t , $V_{\text{водн.}}$ – объём водной фазы и $W_{\text{сорб}}$ представляет собой массу адсорбента. Соответственно, чем меньше ΔD_{Me} , тем выше радиационная стойкость системы.

Одно из первых исследований радиационной стойкости краун-содержащей системы с использованием в качестве критерия D_{Sr} было проведено Мателом и Бильбао [85]. Сравнивали экстракцию SrCl_2 из водного раствора пикриновой кислоты в облучённый и необлучённый раствор ДЦГ18К6 ($C_{\text{КЭ}}=0,005-0,05\text{M}$) в хлороформе. Наблюдалось резкое снижение коэффициентов распределения стронция D_{Sr} после предварительного облучения растворов ДЦГ18К6 поглощёнными дозами в диапазоне 10-70 кГр. При этом никаких новых сигналов в спектрах ^1H ЯМР облучённых образцов зарегистрировано не было. Авторы заключили, что деградация экстракционной способности системы обусловлена накоплением продуктов радиолиза хлороформа, например, HCl и C_2Cl_6 , неблагоприятно влияющих на комплексообразующую способность ДЦГ18К6, и она не связана с количественным разложением краун-эфира. Данный вывод был подтверждён результатами тестов, в которых использовался предварительно облучённый хлороформ.

Практически одновременно было обнаружено заметное воздействие ионизирующего излучения на свойства жидкой мембраны, включающей в себя 10^{-3}M раствор 18-краун-6 в хлороформе [149]. В цитируемой работе были использованы водные растворы пикратных солей щелочных и щелочноземельных металлов. Раствор КЭ облучали (^{60}Co) до поглощённой дозы 0,45 кГр при мощности дозы 1,50 Гр/сек. Как оказалось, транспорт катионов через мембрану после облучения краун-содержащего раствора заметно увеличивался (в случае катионов стронция примерно в 2 раза). Кроме того, был обнаружен сдвиг в селективности мембраны в сторону катионов, имеющих более высокий радиус (от калия к цезию в случае щелочных металлов, и от стронция к барию – для ЩЗМ). Было предположено, что при радиолизе раствора 18-краун-6 в хлороформе образуются продукты, способные взаимодействовать с катионами металлов.

Двумя годами позднее были опубликованы результаты исследования радиационной стойкости более концентрированного раствора ДЦГ18К6 ($C_{\text{КЭ}}=0,134$ моль/л) в хлороформе [150]. Отдельно было изучено длительное воздействие на данный

раствор α -излучения, причём величина поглощённой дозы достигала 1,6 МГр. После промывки облученной системы азотной кислотой была изучена её экстракционная способность по отношению к Pu^{4+} и U^{6+} . Было обнаружено, что эффективность экстракции Pu^{4+} и U^{6+} снизилась с 92 до 90% и с 17 до 13%, соответственно. Кроме того, продукты радиолитического распада ДЦГ18К6 продемонстрировали способность осаждать Pu и удерживать его в водной фазе [84]. Данное явление, по мнению авторов, может привести к блокировке экстракции плутония в статических условиях. В то же время указывалось, что продукты радиолитического распада не изменяют степень окисления Pu^{4+} и U^{6+} и не оказывают неблагоприятного воздействия на экстракцию стронция [134].

Была исследована радиационно-химическая стойкость раствора ДЦГ18К6 в толуоле (диапазон концентраций макроцикла - от 0,1 до 0,3 моль/л), приведённого в состояние равновесия с 2М HNO_3 [151]. Образцы облучали в присутствии воздуха до поглощённых доз в диапазоне 100-710 кГр и тестировали их экстракционные свойства. Наблюдалось существенное снижение коэффициентов распределения Pu^{4+} и U^{6+} при поглощённых дозах 100 кГр и 460 кГр, соответственно. Отдельно была исследована радиационная стойкость самого толуола. В результате, был сделан вывод, что как КЭ, так и растворитель подвергались радиолитической деструкции. Это достаточно неожиданное заключение с радиационно-химической точки зрения, поскольку известно, что насыщенные соединения, в данном случае ДЦГ18К6, способны к эффективному переносу поглощённой энергии на ароматические, вследствие разницы в потенциалах ионизации и энергии возбуждения молекул. Другими словами, при облучении исследованной системы логично было бы ожидать защиту КЭ толуолом.

Было обнаружено ухудшение экстракционных характеристик 0,2 М раствора ДтБЦГ18К6 в 1-октанолу [152]. Органическую фазу предварительно выдерживали в контакте с 5 М HNO_3 . γ -Облучению подвергали двухфазную систему, включающую равные объёмы октанольного раствора КЭ и 5 М HNO_3 , при этом водную и органическую фазы не перемешивали и температуру не контролировали. Мощность дозы γ -излучения составляла $\sim 2,5 \cdot 10^3$ Гр/час. Максимальная поглощённая доза составляла 0,4 МГр. После облучения определяли D_{Sr} при контакте облучённых образцов с азотнокислыми растворами нитрата стронция. До поглощённой дозы 0,25 МГр фактически никаких изменений в коэффициенте распределения стронция не наблюдалось. При дальнейшем увеличении поглощённой дозы происходило ухудшение экстракционной способности, и

при 0,4 МГр величина D_{Sr} снизилась в три раза относительно D_{Sr} для необлучённого раствора. Для выяснения вклада радиолитической деструкции разбавителя были проведены экстракционные тесты, в которых облучению подвергался только октанол. Оказалось, что в таком варианте D_{Sr} находился в промежуточном положении между значениями, полученными для необлученной и облученной системы. Таким образом, был сделан вывод, что радиолизу подвергается как ДтБЦГ18К6, так и 1-октанол.

Нишизава с соавт. провели сравнительный анализ радиационной стойкости растворов *цис*-изомеров ДЦГ18К6 ($C=0,2$ моль/л) в толуоле, 1-октаноле, циклогексане и хлороформе [153]. Образцы облучали на воздухе при комнатной температуре до поглощённой дозы 1 МГр. В качестве критерия радиационной стойкости использовали снижение концентрации КЭ, которую определяли газовой хроматографией с пламенно-ионизационным детектором. Радиационно-химическая деструкция макроцикла уменьшалась в ряду: хлороформ > циклогексан > 1-октанол > толуол. В отличие от результатов, представленных в [151], авторы отмечали защиту краун-эфира толуолом, что привело к лучшей радиационной стойкости системы на его основе среди всех исследованных в данной работе растворителей. Также было обнаружено, что в хлороформе деструкция ДЦГ18К6 составляла 70%, а коэффициент распределения стронция (D_{Sr}) снизился на 30%. Таким образом, с радиационно-химической точки зрения хлороформ оказался наименее подходящим растворителем для ДЦГ18К6.

Радиационную стойкость экстракционной системы на основе раствора ДтБЦГ18К6 (0,075 М) и каликсарен-краун-эфира BOBCalixC6 (0,007 М) в разветвленном парафине Isopar L при контакте с 1,5 М HNO_3 при непрерывном перемешивании потоком воздуха оценивали по изменению D_{Sr} и D_{Cs} [148]. Было обнаружено, что при поглощённой дозе менее 200 кГр снижение величин коэффициентов распределения для исследованной системы было минимальным.

Была исследована радиационная стойкость 0,1 М раствора ДтБЦГ18К6 в смеси 80% 2-нитрофенилоктиловый эфир/20% н-додекан [154], который предполагалось использовать в виде экстракционной системы и в виде компонента мембраны, изготовленной иммобилизацией данного раствора на микропористой (размер пор 0,45 мкм) политетрафторэтиленовой плёнке. Оценивалось влияние поглощённой дозы на экстракционную способность системы и на перенос Sr^{2+} краун-содержащей мембраной из 3 М азотнокислых растворов. Предварительному облучению подвергали только раствор

краун-эфира. Для экстракционной системы наблюдалось снижение коэффициентов распределения Sr^{2+} от 3,13 для исходного раствора до 2,65 при поглощенной дозе 0,5 МГр. С ростом поглощённой дозы также отмечалось незначительное, по мнению авторов, ухудшение характеристик мембраны: перенос катионов стронция за 24 часа снизился с 98,5% (необлученная мембрана) до 76,4% (0,12 МГр), при этом селективность Sr/Cs не изменилась.

Была изучена радиационно-химическая деструкция 0,1 М раствора ДтБЦГ18К6 в смеси изодециловый спирт/н-додекан (50%/50% об.) [155]. Экстрагент подвергали воздействию γ -излучения до поглощенной дозы 0,6 МГр при контакте с равным объемом 4 М азотной кислоты и, после отделения азотной кислоты, анализировали экстракцию/реэкстракцию стронция. При дозе <0,2 МГр экстрагируемость стронция изменилась незначительно – коэффициент распределения D_{Sr} снизился от 5,1 (необлученный образец) до 4,5 (0,2 МГр). При увеличении поглощенной дозы до 0,6 МГр величина D_{Sr} упала до 2,8. Реэкстракцию стронция из органической фазы осуществляли 0,01 М раствором азотной кислоты. Во всем диапазоне поглощенных доз она была не хуже 98%. Авторы связали практическое отсутствие влияния величины поглощенной дозы экстрагента на реэкстракцию стронция с природой продуктов распада ДтБЦГ18К6, которые представляют собой некие спирты, инертные по отношению к катионам стронция. К сожалению, результаты анализа структуры продуктов радиолитического распада макроцикла в работе [155] не были приведены, что не позволяет проверить корректность этого вывода. Вместе с тем, в находящейся в открытом доступе диссертации [156] одного из соавторов данной статьи на рисунках 5.9 и 5.10 представлены результаты газовой хромато-масс-спектрометрии, предполагаемая структура продуктов радиолитического распада ДтБЦГ18К6 и схема их образования (Схема 4):

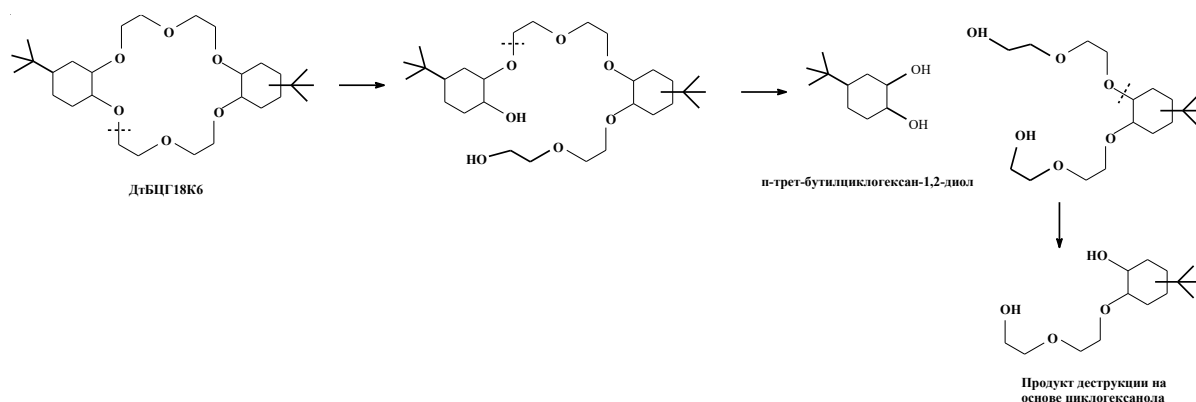
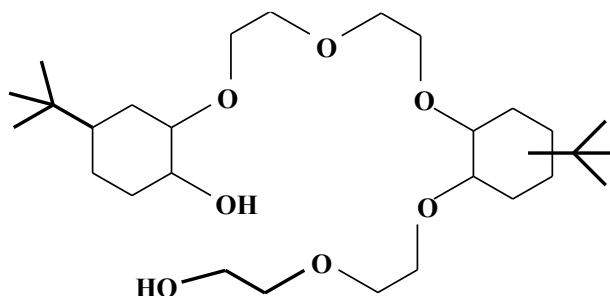


Схема 4 – Радиационно-химическая деструкция ДтБЦГ18К6 в смеси изодециловый спирт/н-додекан по данным диссертации [156]

Как интерпретация результатов ГХ-МС, так и приведенная схема вызывают ряд вопросов. Прежде всего, ациклический дициклогексанозамещенный диол,



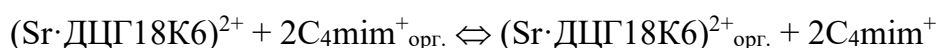
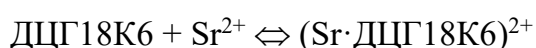
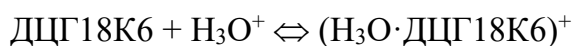
приписываемый авторами данной работы промежуточному продукту радиолиза ДтБЦГ18К6, представляет собой побочный продукт синтеза (продукт гидрогенолиза прекурсора ДтББ18К6), структура которого была установлена в работах [48, 157]. Другими словами, существует достаточно высокая вероятность того, что соединения, идентифицированные как продукты радиационно-химической деструкции макроцикла, являются примесями, присутствовавшими в исходном КЭ. Далее, как уже отмечалось выше, последовательный разрыв нескольких полиэфирных связей в одной молекуле выглядит маловероятным. Скорее, исходя из экспериментальных условий, в частности контакта органической фазы с 4 М HNO_3 , следовало бы ожидать накопление продуктов нитрования и окисления краун-эфира.

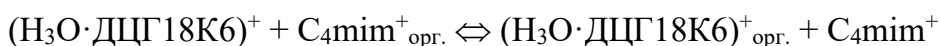
Была сравнена радиационная стойкость двух систем – 0,025 М растворов ДтБЦГ18К6 в 1-октаноле и в смеси 20% 1-октанола/80% толуола [158]. Смесь растворителей предполагалось использовать в качестве альтернативы разбавителю SREX для извлечения Sr(II) из модельных высокоактивных отходов реактора на тяжелой воде. Образцы подвергали γ -облучению (^{60}Co) до дозы 1 МГр. Радиационную стойкость оценивали по изменению двух параметров: поглощению органической фазой азотной кислоты и экстрагируемости стронция. Важность контроля поглощения HNO_3 была обусловлена тем, что, по данным авторов, в органическую фазу экстрагировалось соединение состава $[\text{Sr}(\text{ДтБЦГ18К6})(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+} \cdot 2[(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_y]^-$. Как было обнаружено, коэффициент распределения стронция для ДтБЦГ18К6 в смеси 20% 1-октанола/80% толуола увеличивался до дозы 400 кГр, после чего следовал участок "плато" ($D_{\text{Sr}} = 3,97$). Для экстрагента на основе 100% 1-октанола D_{Sr} до дозы 400 кГр менялся незначительно, после чего было отмечено его постепенное снижение ($D_{\text{Sr}} = 0,88$). Лучшую радиационную стойкость смеси растворителей авторы связали с защитным действием толуола. Поглощение HNO_3 экстрагентом ДтБЦГ18К6/1-октанол (22,2%) из модельных РАО

существенно не менялось с ростом поглощенной дозы, тогда как при использовании смеси 80% толуол/20% 1-октанол оно постепенно увеличивалось от 5,7% для необлученного растворителя до 13% при поглощенной дозе 1 МГр. Причина обнаруженной тенденции и последствия ее влияния на функциональность экстрагента не были объяснены.

Была оценена радиационная стойкость двухфазной водно-органической системы, где органическая фаза представляла собой раствор ДЦГ18К6 в 1,1,7-тригидрододекафторгептаноле-1 ($\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$), а водная - азотнокислый раствор [130]. Краун-содержащий экстрагент облучали источником ^{60}Co при термостатировании и непрерывном перемешивании с использованием барботажа кислородом. Максимальная поглощённая доза γ -излучения составляла 285 кГр. В качестве критерия радиационной стойкости системы использовали изменение D_{Sr} . В результате облучения коэффициент распределения стронция снизился до 94,4% при поглощённой дозе 100 кГр и до 83,3% при 285 кГр. Исходное значение D_{Sr} составляло 3,6. На основании полученных результатов, авторами был сделан вывод о высокой радиационной стойкости данной краун-содержащей системы в условиях окислительной среды.

Существенное снижение коэффициентов распределения стронция в результате воздействия ИИ наблюдалось при тестировании экстракционных систем, в которых в качестве растворителя использовали предварительно облучённые гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия ($[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$) и бис(трифторметилсульфонил)имид 1-бутил-3-метилимидазолия ($[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$), а в качестве лиганда - необлученный ДЦГ18К6 ($C_{\text{КЭ}} = 0,1$ моль/л) [159, 160]. Облучение ионных жидкостей осуществляли в атмосфере азота до поглощённых доз в диапазоне от 50 до 550 кГр. При дозе 550 кГр происходило 3- и 50-кратное падение D_{Sr} для $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ и $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$, соответственно. Одна из причин существенного ухудшения экстракционной способности облучённой ИЖ, по мнению авторов, была связана с образованием кислотных продуктов радиолиза, таких как $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OH}$, CF_3SOOH , HF , H_2SO_3 и др. [122, 159, 160]. Данные соединения способны протонировать макроцикл [115] и, соответственно, конкурировать с катионами Sr^{2+} в ходе экстракции:





Количественно водорастворимые кислотные продукты радиолиза $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ были проанализированы методом ионной хроматографии в работе [161]. В результате были определены их радиационно-химические выходы и оценено влияние на экстрагируемость катионов Sr^{2+} из азотнокислых водных растворов. ИЖ предварительно облучали поглощенной дозой 550 кГр. Суммарный выход продуктов составил $G(\text{H}^+) = G(\text{F}^-) + 2G(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}^{2-}) + 2G(\text{SO}_3^{2-}) + G(\text{CF}_3\text{SOO}^-) = 0,47$ мкмоль/Дж. Хотя при поглощенной дозе 500 кГр общее количество кислотных соединений, согласно данным авторов рассматриваемой работы, не превышало 1% от исходного $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$, это привело к снижению D_{Sr} от 696 до 15. Негативное влияние облучения ИЖ на экстракционную способность краун-содержащего было практически полностью нейтрализовано ($D_{\text{Sr}}=599$) 5-кратной промывкой деионизированной водой. Вместе с тем, было отмечено, что неполное восстановление свойств облученной $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ также свидетельствует об образовании нерастворимых в воде продуктов.

Была сравнена радиационная стойкость 0,1 М растворов краун-эфиров ДЦГ18К6, ДтБЦГ18К6 и Б18К6 в ионной жидкости $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ [147] с использованием в качестве критерия коэффициента распределения стронция из 3 М азотнокислых растворов. После облучения данных растворов дозой 500 кГр коэффициент распределения D_{Sr} снизился на 46%, 61% и 68%, соответственно. В отличие от выводов работ [159-161], снижение D_{Sr} с ростом поглощённой дозы в данной работе было приписано радиолитической деструкции КЭ, в частности, присоединению к макроциклу радикальных продуктов радиолиза ИЖ – метильных, трифторметильных, бутильных и $[\text{C}_4\text{mim}]^{\bullet}$ радикалов.

Было изучено влияние природы аниона (NTf_2^- и PF_6^-) и длины цепи алкильного заместителя в катионе (C_4mim , C_6mim и C_8mim , см. структурные формулы в таблице 7) в имидазолиевых ИЖ на радиационную стойкость их краун-содержащих (ДЦГ18К6 и ДтБЦГ18К6) растворов [132]. Образцы облучали дозами до 1,0 МГр при мощности дозы 1,6 кГр/час. Детали эксперимента (температура, наличие или отсутствие воздуха и т. д.) указаны не были. Концентрация КЭ в экстракционных тестах составляла 0,05 М. Из анализа экспериментальной части можно заключить, что облучению подвергали только ИЖ, и затем в облучённый растворитель добавляли КЭ. В качестве критерия радиационной стойкости использовали экстрагируемость Sr^{2+} из 3 М HNO_3 в органическую фазу. Для всех исследованных систем наблюдалось падение D_{Sr} , которое

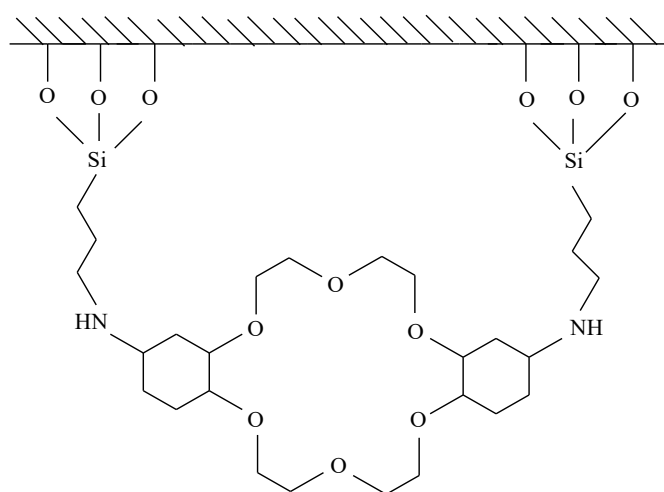
было объяснено образованием при радиолизе растворителя кислотных конечных продуктов, которые блокируют комплексообразование макроцикла с катионами стронция. По мнению авторов, радиационная стойкость ДтБЦГ18К6 в ионных жидкостях намного ниже по сравнению с ДЦГ18К6. Этот вывод был сделан на основе более резкого падения D_{Sr} в результате γ -облучения, хотя сама величина коэффициента распределения для ряда облучённых систем на основе растворов *трет*-бутилзамещённого макроцикла (например, в $[C_4mim]^+[PF_6]^-$) по абсолютному значению выше. Принимая во внимание приводимое авторами данного исследования объяснение снижения D_{Sr} , речь в данном случае скорее идёт не о радиационной стойкости КЭ, а о его большей чувствительности к воздействию кислотных продуктов радиолиза ИЖ. Также следует обратить внимание на «нелинейность» падения экстрагируемости стронция в зависимости от поглощённой дозы. В частности, для ИЖ, включающих анион NTf_2^- , наблюдалось незначительное снижение (в пределах нескольких % от исходной величины) D_{Sr} для образцов, облученных дозой 0,5 МГр, и существенное падение данной величины (примерно в 3 раза) при поглощённой дозе 1,0 МГр. Причина обнаруженной тенденции в рассматриваемой работе не обсуждалась.

При проведении литературного поиска удалось обнаружить несколько работ, в которых анализировалась радиационная стойкость гетерогенных систем, включающих в свой состав дициклогексанозамещённые краун-эфиры. Так, в середине 90-х был исследован радиолиз адсорбента, приготовленного нанесением ДЦГ18К6 на поверхность силикагеля (содержание КЭ - 3,8% по массе) [162]. Радиационную стойкость оценивали, контролируя сорбционную способность материала по отношению к катионам стронция до и после облучения. Никакого существенного изменения в D_{Sr} не наблюдалось при поглощённых дозах вплоть до 1 МГр. Авторы заключили, что краун-эфиры обладают высокой радиационной стойкостью.

Было изучено влияние γ -облучения на экстракционно-хроматографические характеристики материала Sr_Resin [163], который представляет собой полимерный пористый носитель, импрегнированный 1,0 М раствором ДтБЦГ18К6 в 1-октаноле [164]. Поглощённая доза варьировалась в диапазоне 2-40 кГр. В качестве показателя радиационной стойкости была выбрана селективность разделения пары катионов стронций/барий, представляющей собой сложную систему вследствие своих близких химических свойств. Перед облучением образцы Sr_Resin насыщали HNO_3 .

Концентрацию азотной кислоты варьировали в диапазоне от разбавленных растворов до 8 М. Увеличение поглощённой дозы приводило к уширению пиков элюирования катионов в хроматограмме, при этом объёмы элюирования сдвигались в более высокие значения, как для бария, так и для стронция. Несмотря на отмеченные эффекты, авторы указали, что в исследованном диапазоне поглощённых доз импрегнат в целом сохраняет свои свойства. Соответственно, разделение бария и стронция происходило с достаточной эффективностью.

Была протестирована радиационная стойкость кремнийорганического краун-содержащего материала (структурная формула приведена ниже), синтезированного с использованием в качестве мономеров тетраэтоксисилана и ДЦГ18К6, содержащего этоксисилильную группу [131]. Образцы, находящиеся в контакте с 1 М HNO_3 , подвергали γ -облучению в закрытых стеклянных ампулах до поглощённых доз в диапазоне от 1 до 100 кГр, после облучения их промывали водой, сушили и анализировали. Радиационно-химическую деструкцию оценивали, исходя из данных элементного анализа и изменения адсорбционной способности (коэффициента распределения, D_{Sr}). Элементный анализ показал, что в результате γ -облучения в образце снижалось содержание углерода. С другой стороны, адсорбционная способность по отношению к катионам стронция ($D_{\text{Sr}}=25 \text{ см}^3/\text{г}$) оставалась практически постоянной в диапазоне поглощённых доз 1-100 кГр. Из данного результата был сделан вывод, что макроциклические группы при облучении не повреждаются.



Структурная формула кремнийорганического адсорбента [131]

Недавно была изучена радиационная стойкость импрегнированного материала, включающего раствор ДТБЦГ18К6 в 1-додеканоле [165]. Носитель, размер частиц

которого находился в диапазоне 40-60 мкм, представлял собой силикагель (83,1 масс. %), поверхность которого была покрыта сополимером стирола с дивинилбензолом (16,9 масс. %). Концентрация КЭ и количество 1-додеканола в импрегнированном материале указаны не были. Образцы облучали (^{60}Co) в 2 М азотной кислоте на воздухе. Мощность дозы составляла 1 кГр/час. Радиационную стойкость оценивали по изменению общего содержания органического углерода (ТОС), вымываемого из облучённой системы в водную фазу, и коэффициента распределения стронция (D_{Sr}) при сорбции из 2 М водного раствора HNO_3 . Существенных изменений в свойствах облучённого импрегнированного материала не было обнаружено вплоть до поглощённой дозы 50 кГр. При дальнейшем увеличении дозы до 500 кГр величина ТОС возросла примерно в 3 раза. D_{Sr} в диапазоне доз 50-500 кГр снизился более чем в три раза - с 330 до 100 $\text{см}^3/\text{г}$. Ухудшение сорбционных свойств импрегната авторы объяснили образованием водорастворимых продуктов радиолитического распада КЭ и 1-додеканола и их вымыванием из носителя.

На основании представленного в данном подразделе анализа литературы можно заключить следующее. Основной тенденцией, наблюдаемой при тестировании краун-содержащих экстракционных систем на основе как традиционных растворителей (хлороформ, алифатические спирты, толуол), так и ионных жидкостей, является снижение коэффициентов распределения с ростом поглощённой дозы. Величина снижения D_{Me} зависит от природы растворителя - максимальное ухудшение свойств наблюдали при использовании хлороформа [85] и ионных жидкостей, включающих в свой состав фторсодержащие анионы [85, 132, 147, 159, 160]. В качестве причины этого указывалось протонирование макроцикла на пост-радиационной стадии процесса при взаимодействии КЭ с конечными кислотными продуктами радиолитического распада растворителя [122, 132, 159, 161], а также присоединение к макроциклу радикальных продуктов радиолитического распада ИЖ, протекающее в ходе облучения [147]. По-видимому, оба процесса могут вносить свой вклад в снижение D_{Me} . Вместе с тем, систематических исследований, направленных на выяснение индивидуального вклада каждого из данных процессов в общий механизм радиолитического распада краунсодержащих систем, до настоящего времени не проводилось.

Отдельно следует остановиться на особенностях общепринятой практики оценки радиационной стойкости макроциклических экстрагентов. Прежде всего, это касается работ, в которых облучению подвергают растворитель, к которому впоследствии

добавляют необлученный краун-эфир [132, 159-161]. При такой постановке эксперимента:

- игнорируются превращения самого макроцикла, инициируемые прямым действием ИИ;

- игнорируются радиационно-химические превращения КЭ, инициируемые первичными и промежуточными продуктами радиолиза растворителя (косвенным действием ИИ);

- не принимается во внимание возможность переноса поглощённой энергии между индивидуальными компонентами облучаемой системы, в результате которого может наблюдаться как усиление, так и снижение деструкции макроциклического лиганда. В частности, в ароматических растворителях, таких как толуол, следует ожидать эффект «защиты» макроцикла вследствие переноса поглощённой энергии с КЭ на бензольные кольца с её последующей диссипацией, тогда как использование алканов будет приводить к усиленной деструкции лиганда;

- не учитывается возможность взаимодействия конечных продуктов радиолиза растворителя с КЭ с образованием аддуктов, при участии которых реализуются новые каналы радиолиза. Это может являться одной из причин наблюдаемого в ряде случаев «неаддитивного» ухудшения функциональных характеристик макроциклической системы, когда незначительная радиационно-химическая конверсия ИЖ приводила к резкому снижению коэффициента распределения стронция. В качестве иллюстрации можно привести экстракционную систему $[C_4mim]^+[NTf_2]^-$ /ДЦГ18К6. Как было отмечено выше, конверсия $[C_4mim]^+[NTf_2]^-$ при поглощенной дозе 500 кГр не превышала 1% [161], тогда как D_{Sr} снизился с 696 до 15. Такой новый канал деструкции системы может включать протонирование ДЦГ18К6 при его взаимодействии с конечными кислотными продуктами радиолиза растворителя и последующие радиационно-химические превращения макроцикла, инициируемые, например, эффективным акцептированием вторичных электронов, образовавшихся как из растворителя, так и из лиганда [115].

Еще один фактор, который не рассматривался ранее при исследовании радиационной стойкости и механизма радиолиза краунсодержащих систем, связан со структурными изменениями макроцикла при включении в его полость катиона металла (Me^{n+}). Действительно, в ходе экстракционного процесса существенная часть КЭ присутствует в растворе в виде комплекса с солью металла. Поскольку свойства

макроциклического комплекса отличаются от свойств «свободного» краун-эфира вследствие влияния Me^{n+} и аниона на симметрию макроцикла, следует ожидать появление особенностей в механизме радиолиза краун-содержащей системы, по сравнению с свободным КЭ, как на физико-химических, так и на химических стадиях радиолиза.

Завершая обзор литературы, следует отметить следующее. С одной стороны, результаты относительно недавно опубликованных работ указывают на достаточно высокую устойчивость систем на основе дициклогексанозамещённых краун-эфиров к действию ионизирующих излучений и к влиянию образовавшихся продуктов радиолиза на экстракционную и сорбционную способность по отношению к катионам стронция [166, 167]. С другой стороны, известен ряд примеров, когда облучение растворов краун-эфиров, включающих индивидуальные компоненты с приемлемой радиационной стойкостью, приводило к неожиданно резкому падению функциональных характеристик, прежде всего экстракционной способности (D_{Sr}). Примерами таких систем являются растворы краун-эфиров в хлороформе и ионных жидкостях, включающих катион имидазолия и фторсодержащие (сульфонил-содержащие) анионы [85, 132]. Резкое ухудшение экстрагируемости стронция под действием ионизирующего излучения было объяснено не деструкцией макроцикла, а химическим взаимодействием кислотных продуктов радиолиза (таких как HCl , HF или H_2SO_3) растворителя с лигандом с образованием его протонированной формы, неспособной связывать катион металла. Однако существуют альтернативные каналы радиационно-химических превращений краун-содержащих систем, которые могут отвечать за наблюдаемое снижение D_{Sr} . Они связаны с процессами переноса заряда или свободной валентности между ее компонентами, а также с вторичными реакциями интермедиатов, протекающими на различных стадиях радиолиза и приводящими к необратимому разрушению макроциклического лиганда. В результате, восстановить экстракционную способность облучённой системы до исходных величин, например, удалением из нее кислотных продуктов и разрушением протонированной формы краун-эфира (промывкой водой), становится невозможным. Закономерности таких процессов радиационно-химической деструкции многокомпонентных макроциклических систем до настоящего времени фактически не исследовались.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 Реактивы, использованные в работе

Реактив	Чистота	Поставщик
Растворители		
Хлороформ	хч, 99,1%	Химмед, Москва
Диэтиловый эфир	чда	Химмед, Москва
Гексан	хч	Химмед, Москва
Метанол	чда, 99,7%	Акрон, Москва
Октанол	99%	Sigma-Aldrich
Ацетонитрил	99,95%	Lab Scan
Фреон-11 (CFCl_3)	99%	«Химпром», Волгоград
Фреон-113 ($\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$)	99%	«Галоген», Пермь
Краун-эфиры		
12-краун-4	98%	Sigma-Aldrich
15-краун-5	98%	Sigma-Aldrich
18-краун-6	98%	Sigma-Aldrich
Дициклогексано-18-краун-6 (смесь <i>цис</i> - и <i>транс</i> -изомеров)	97%	Alfa Aesar
Дициклогексано-18-краун-6 (смесь <i>цис</i> - и <i>транс</i> -изомеров)	>98%	Эколан, Москва
Дициклогексано-18-краун-6 (смесь <i>цис</i> -син- <i>цис</i> - и <i>цис</i> -анти- <i>цис</i> -изомеров)	>99%	Эколан, Москва
4',4'',(5'')-Ди- <i>трет</i> -бутилциклогексано-18-краун-6	>95%	Эколан, Москва
Соли		
Хлорид магния $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ч, 98,5%	Эколан, Москва
Хлорид кальция $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ч, 99%	Эколан, Москва
Хлорид стронция $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	чда, 99,8%	Эколан, Москва
Хлорид бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	хч, 99,7%	Эколан, Москва
Йодид стронция SrI_2	Безводный, 99%	Alfa Aesar
Бис(трифторметилсульфонил)имид бария, $\text{Ba}(\text{NTf}_2)_2$	>97%	Alfa Aesar
Кальций азотнокислый $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	чда, 98,6%	Эколан, Москва
Стронций азотнокислый $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	чда, 99,8%	Эколан, Москва
Барий азотнокислый $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	хч, 99,5%	Эколан, Москва
Гидроксид бария $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	хч, 98,3%	Эколан, Москва
Кислоты		
Соляная кислота	осч	Сигма Тек
Азотная кислота	хч	Химмед, Москва
Бис(трифторметилсульфонил)имид, кислая форма, $\text{H}^+ \cdot \text{NTf}_2^-$	99%	Acros Organic
Борфтористоводородная кислота, HBF_4	48% в H_2O	Sigma-Aldrich
Гексафторфосфорная кислота, HPF_6	~55% в H_2O	Sigma-Aldrich
Хлорная кислота, HClO_4	70%	Sigma-Aldrich

Фреоны-11 и -113 были предварительно очищены от примесей на колонках, заполненных молекулярными ситами и оксидом алюминия.

2.2 Очистка и характеристика незамещённых краун-эфиров

Незамещенные краун-эфиры 12-краун-4 и 15-краун-5 были очищены от примесей вакуумной перегонкой над металлическим натрием и охарактеризованы методами ^1H , ^{13}C ЯМР- и ИК-спектроскопии. Спектроскопические характеристики перегнанных соединений полностью соответствовали литературным данным [168]: 12-краун-4: ИК с Фурье-преобразованием (таблетка NaCl) 2925, 1465, 1365, 1280, 1250, 1130, 1100, 1095 и 920 см^{-1} ; ^1H ЯМР (CDCl_3) δ 3,65 (узкий синглет); ^{13}C ЯМР (CDCl_3) δ 70,62; 15-краун-5 ИК с Фурье-преобразованием (раствор в CCl_4 , 0,1 мм NaCl ячейка) 2875, 1445, 1350, 1280, 1250, 1185, 975 и 925 см^{-1} ; ^1H ЯМР (CCl_4) δ 3,58 (узкий синглет); ^{13}C ЯМР (CDCl_3) δ 70,62. Полученные КЭ хранили под вакуумом в запаянных стеклянных ампулах.

Очистку 18-краун-6 проводили методом, основанном на способности данного макроцикла к комплексообразованию с ацетонитрилом [169]. 18К6 растворяли в предварительно перегнанном CH_3CN при нагревании, получая насыщенный раствор. Раствор фильтровали и фильтрат охлаждали до комнатной температуры, что приводило к осаждению белых кристаллов комплекса 18К6· CH_3CN . Твердую фазу отфильтровывали и нагревали под вакуумом до температуры $\leq 40^\circ\text{C}$ для разрушения комплекса и удаления ацетонитрила. Полученный 18К6 охарактеризовали ИК-, ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопией.

ИК с Фурье-преобразованием (вазелиновое масло) 2875, 1450, 1350, 1129, 1105, 991, 944, 860, 828 см^{-1} ; ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 3,67 (узкий синглет); ^{13}C ЯМР (101 МГц CDCl_3) δ 70,68. Приведенные выше спектроскопические параметры находятся в согласии с опубликованными данными: ИК с Фурье-преобразованием (таблетка KBr) 2870, 1450, 1350, 1120, 920 см^{-1} [57]; 2860, 1450, 1355, 1300, 1250, 1125, 990, 860 см^{-1} [170], ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3) δ 3,65-3,67 (узкий синглет), 24H [57, 171, 172]; ^1H ЯМР (CCl_4) δ 3,56; ^{13}C ЯМР (CDCl_3) 70,66 [170].

Результаты ТГА/ДСК анализа очищенного 18К6 приведены на рисунке 1. На ДСК зависимости (кривая оранжевого цвета) наблюдается один эндотермический пик с максимумом при $T_{\text{макс.}} = 39,9^\circ\text{C}$. Отсутствие потери массы образцом при этой температуре позволяет однозначно приписать данный переход плавлению 18К6 [25, 173]. Термолиз образца описывается одностадийным процессом, в котором основная потеря массы

происходит в температурном диапазоне от 185°C до 290°C и обусловлена испарением 18К6. Температура 5% убыли массы ($T_{5\%}$) составляет ~210°C. Остаточная масса при 497,7°C равна 3,73%, что свидетельствует о незначительной карбонизации макроцикла при указанной температуре. Очищенный 18К6 хранили под вакуумом в запаянных стеклянных ампулах.

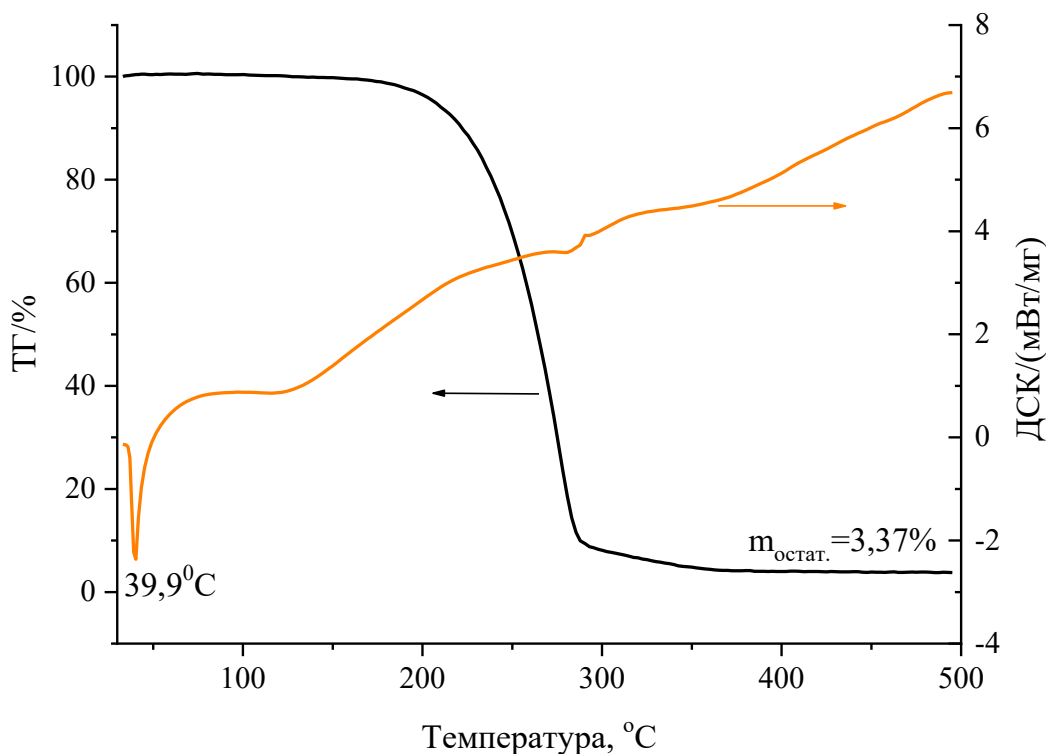
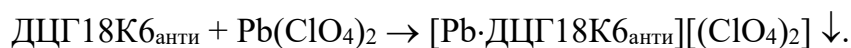
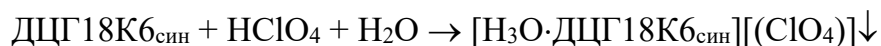


Рисунок 1 – ДСК/ТГА анализ 18К6 в температурном диапазоне 30-500°C

2.3 Очистка ДЦГ18К6, разделение и характеристика его стереоизомеров

Очистку и выделение индивидуальных *цис-син-цис*- и *цис-анти-цис*- изомеров ДЦГ18К6, структурные формулы которых приведены в *разделе 1.1*, проводили в соответствии с методикой, разработанной Айзатом с соавт. [12]. Данный метод разделения основан на способности изомеров ДЦГ18К6_{син} и ДЦГ18К6_{анти} формировать нерастворимые в воде комплексы с хлорной кислотой (перхлоратом гидроксония) и перхлоратом свинца, соответственно:



Полученные комплексы *цис-син-цис*- и *цис-анти-цис*-изомеров ДЦГ18К6 разлагали до свободных макроциклов водой и серной кислотой, соответственно. В результате были выделены индивидуальные стереоизомеры, представляющие собой белые мелкокристаллические порошки. Они были охарактеризованы методами ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием (спектрометр EQUINOX 55/S FTIR, Bruker), ЯМР ^1H и ^{13}C (получены на спектрометре Bruker Avance II NMR) и ДСК/ТГА (Netzsch STA 449F3).

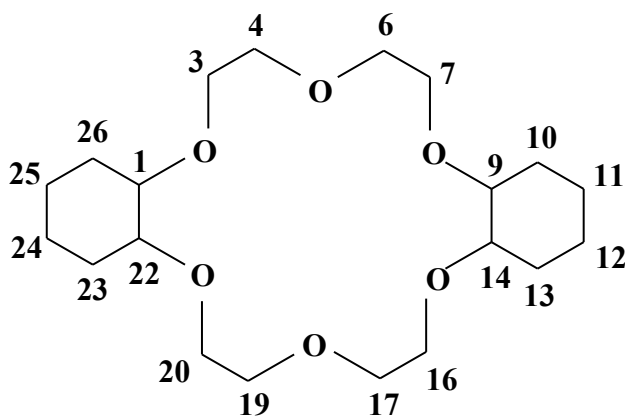
Цис-син-цис-ДЦГ18К6: ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 1,21-1,27 (м); 1,39-1,43 (м); 1,53-1,59 (м); 1,79-1,84 (м); 3,53-3,56 (м); 3,59-3,62 (м); 3,63-3,67 (м); 3,68-3,69 (м), 3,71-3,73 (м); ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 21,98 (C_{11} , C_{12} , C_{24} , C_{25}); 27,46 (C_{10} , C_{13} , C_{23} , C_{26}); 67,91 (C_3 , C_7 , C_{16} , C_{20}); 71,11(C_4 , C_6 , C_{17} , C_{19}); 77,42 (C_1 , C_9 , C_{14} , C_{22}).

ИК с Фурье-преобразованием (вазелиновое масло, диапазон $1300\text{-}750\text{ см}^{-1}$) 1282, 1236, 1206, 1152, 1130, 1103, 1067, 1053, 1040, 993, 984, 954, 915, 901, 879, 875, 844, 824, 782.

Цис-анти-цис-ДЦГ18К6: ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 1,20-1,27 (м); 1,37-1,44 (м); 1,52-1,60 (м); 1,78-1,88 (м); 3,49-3,50 (м); 3,51-3,52 (м); 3,61 (м); 3,63 (м); 3,65-3,66 (м); 3,69 (м); 3,70 (м), 3,72 (м); ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 22,01 (C_{11} , C_{12} , C_{24} , C_{25}); 27,59 (C_{10} , C_{13} , C_{23} , C_{26}); 67,85 (C_3 , C_7 , C_{16} , C_{20}); 70,50 (C_4 , C_6 , C_{17} , C_{19}); 77,51 (C_1 , C_9 , C_{14} , C_{22}).

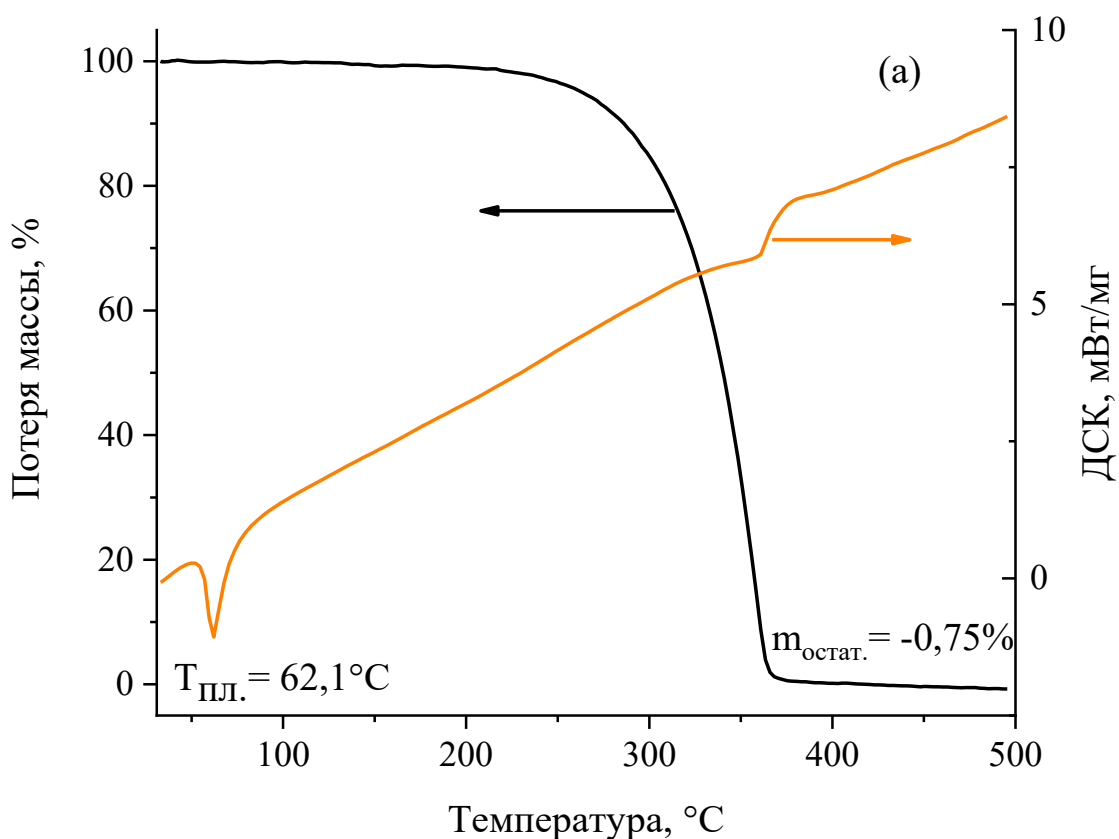
ИК с Фурье-преобразованием (вазелиновое масло, диапазон $1300\text{-}750\text{ см}^{-1}$) 1266, 1227, 1214, 1204, 1153, 1146, 1130, 1121, 1102, 1094, 1063, 1050, 1037, 1022, 992, 982, 951, 912, 879, 872, 844, 826, 787, 774.

Интерпретация сигналов ^{13}C ЯМР стереоизомеров ДЦГ18К6 и их комплексов была проведена в соответствии с данными работы [174], нумерация атомов углерода в макроцикле показана на структурной формуле ниже:



ИК-спектры *цис-син-цис* и *цис-анти-цис* изомеров ДЦГ18К6 в диапазоне конформационно-чувствительных частот (от 1300 до 800 см^{-1}) представлены в Приложении на рисунке П1. Положения максимумов полос поглощения в зарегистрированных спектрах соответствуют опубликованным данным (Таблица 1).

Результаты термического анализа выделенных стереоизмеров приведены на рисунке 2. На кривых ДСК (кривые оранжевого цвета) присутствуют эндотермические пики с максимумами при 62,1°C и 69,8°C, относящиеся к плавлению индивидуальных стереоизмеров (*цис-син-цис*- и *цис-анти-цис*-). Измеренные температуры плавления совпадают с литературными данными (таблица 1). Потеря массы образцами (кривые черного цвета) описывается одностадийным процессом испарения краун-эфира, который протекает без термической деструкции макроцикла. В пользу этого свидетельствуют незначительные величины остаточной массы при 497,8°C.



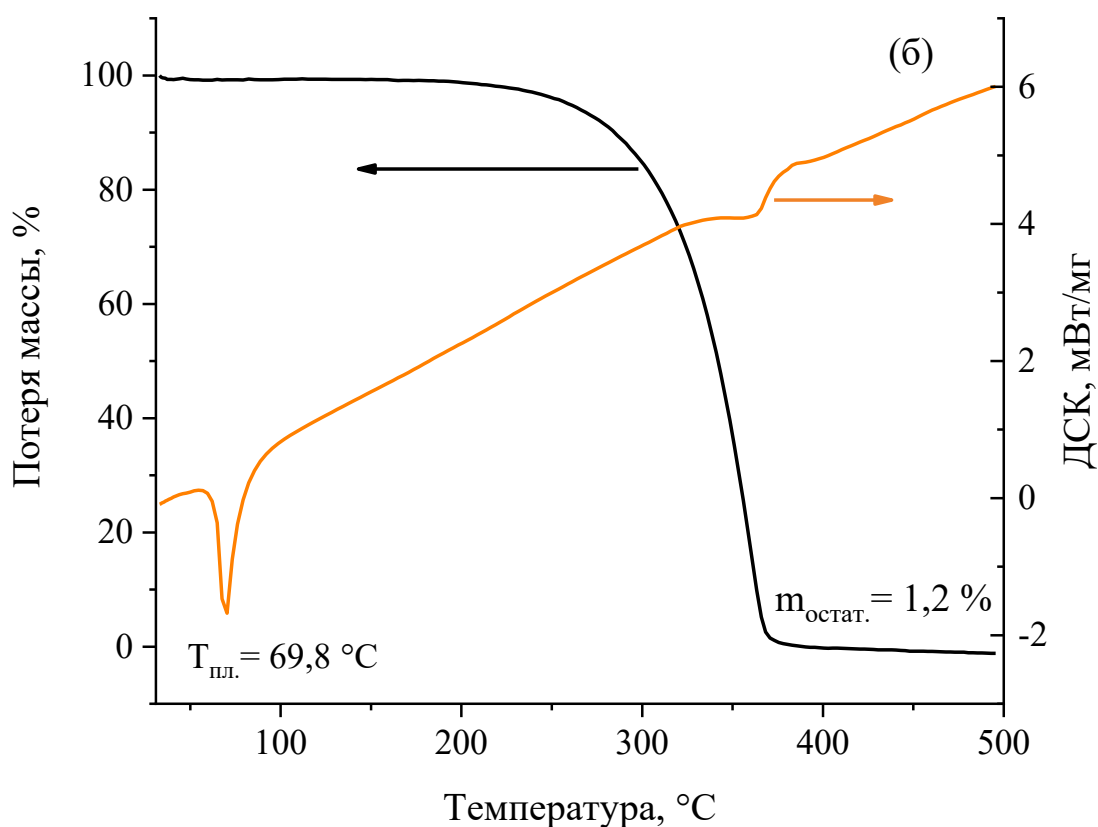


Рисунок 2 – ДСК/ТГА анализ *цис-син-цис-* (а) и *цис-анти-цис-*ДЦГ18К6 (б) в температурном диапазоне 30-500°C

2.4 Синтез и характеристика макроциклических комплексов

2.4.1 Синтез комплексов 18К6 с солями ЩЗМ и хлоридом иттрия

Синтез $18K6 \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$

Кристаллогидрат $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ сушили в течение 6 часов при 150°C до постоянной массы. Полученный в результате $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,047 г, 0,35 ммоль) растворяли в 7 мл этанола. К данной смеси добавляли 18К6 (0,13 г, 0,49 ммоль), растворенный в 2 мл этанола, перемешивали в течение 48 ч при комнатной температуре, фильтровали и растворитель выпаривали при комнатной температуре. По мере испарения C_2H_5OH наблюдалось выпадение прозрачных кристаллов. После полного испарения этанола комплекс промывали диэтиловым эфиром для удаления непрореагировавшего 18К6, остатки $(C_2H_5)_2O$ удаляли при пониженном давлении, получая $18K6 \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ с выходом 90,5%. ИК-спектр синтезированного соединения в области конформационно-чувствительных частот (от 1220 до 750 cm^{-1}) представлен в Приложении на рисунке П2.

Содержание воды в комплексе было определено из анализа данных ТГА/ДСК (рисунок 3) и ИК-спектров в областях валентных и деформационных колебаний молекул воды (Приложение, рисунок П3) [175].

ИК с Фурье-преобразованием (вазелиновое масло, область $1380\text{--}800\text{ см}^{-1}$): 1108, 1102, 959, 951, 923, 840.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 3,68 (с, 24H).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 70,77.

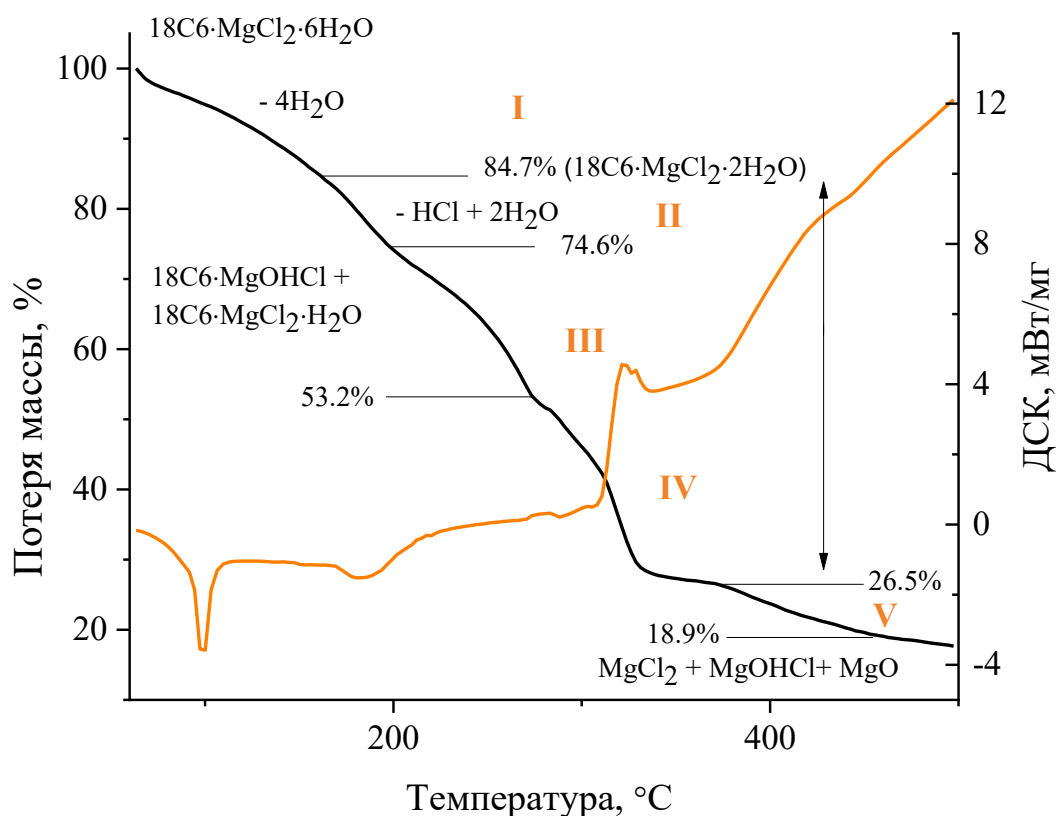


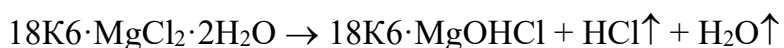
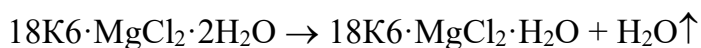
Рисунок 3 – ДСК/ТГА анализ комплекса $18\text{K6} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Термическая деструкция $18\text{K6} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ описывается 5-стадийным процессом, включающим в себя дегидратацию, разрушение комплекса и гидролиз хлорида магния:

Стадия I: $60\text{--}170^\circ\text{C}$ дегидратация ($-4\text{H}_2\text{O}$)

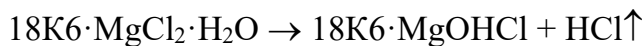
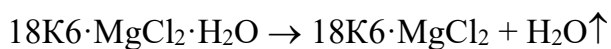


Стадия II: $170\text{--}205^\circ\text{C}$ дегидратация комплекса, гидролиз хлорида магния, разрушение комплекса 18K6 с гидроксихлоридом магния, испарение 18K6





Стадия III: 205-310°C дегидратация комплекса, гидролиз хлорида магния, разрушение комплекса 18K6 с гидроксидхлоридом магния, испарение 18K6

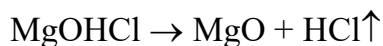


Стадия IV: 310-330 °C разрушение комплекса 18K6 с хлоридом магния



В диапазоне температур 330-370°C падение массы фактически отсутствует (плато).

Стадия V: >370°C образование MgO



Остаточная масса: $MgCl_2 + MgOHCl + MgO = 17,67 \%_{\text{экспер}}$

Интерпретация процессов термолиза, связанных с гидролизом неорганического компонента комплекса, проведена, принимая во внимание результаты работ [176, 177].

Характер ИК-спектров, приведенных в Приложении на рисунке ПЗ, также свидетельствует о присутствии молекул воды в комплексе 18K6 с хлоридом магния. Так, в области валентных колебаний ОН-групп (Приложение, рисунок ПЗа в спектре $18K6 \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ регистрируется широкое поглощение с максимумом при 3400 см^{-1} , обусловленное влиянием на данные колебания внутримолекулярной и межмолекулярной водородной связи. В области деформационных колебаний молекулы воды (Приложение, рисунок ПЗб) наблюдаются три полосы поглощения при 1674, 1648 и пл. 1617 см^{-1} , которые относятся к колебаниям ассоциированных (1648 см^{-1}) и достаточно изолированных (1617 см^{-1}) молекул воды.

Синтез $18K6 \cdot CaCl_2$

$CaCl_2 \cdot 2H_2O$ предварительно обезвоживали при температуре 155°C до достижения постоянной массы [178]. Дегидратированный $CaCl_2$ (0,21 г, 1,9 ммоль) добавляли к раствору 18K6 (0,58 г, 2,2 ммоль) в 9 мл этанола, полученную реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре до полного растворения соли и фильтровали. Растворитель испаряли при перемешивании (комнатная температура), получая белый остаток, который трижды промывали диэтиловым эфиром. Следы $(C_2H_5)_2O$ удаляли при

пониженном давлении, получая комплекс $18K6 \cdot CaCl_2$ (0,69 г, выход 98% относительно исходного $CaCl_2$) в виде белого мелкокристаллического порошка [175]. ИК-спектр синтезированного соединения в области конформационно-чувствительных частот колебаний макроцикла 18K6 представлен в Приложении на рисунке П4.

ИК с Фурье-преобразованием (вазелиновое масло, область $1380-800\text{ см}^{-1}$): 1347, 1284, 1258, 1240, 1232, 1131, 1101, 979, 963, 850, 837 см^{-1}

^1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ 3,89 (с, 24H).

^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$) δ 69,68.

Данные ТГА/ДСК свидетельствуют об отсутствии кристаллогидратной воды в молекуле комплекса – масса образца в диапазоне температур от 100 до $200^\circ C$ практически постоянная (рисунок 4). Это коррелирует с результатами анализа ИК-спектра $18K6 \cdot CaCl_2$ (Приложение, рисунок П3), в котором полосы поглощения, соответствующие валентным ($3550-3200\text{ см}^{-1}$) и деформационным ($1650-1600\text{ см}^{-1}$) колебаниям воды, не обнаружены [175].

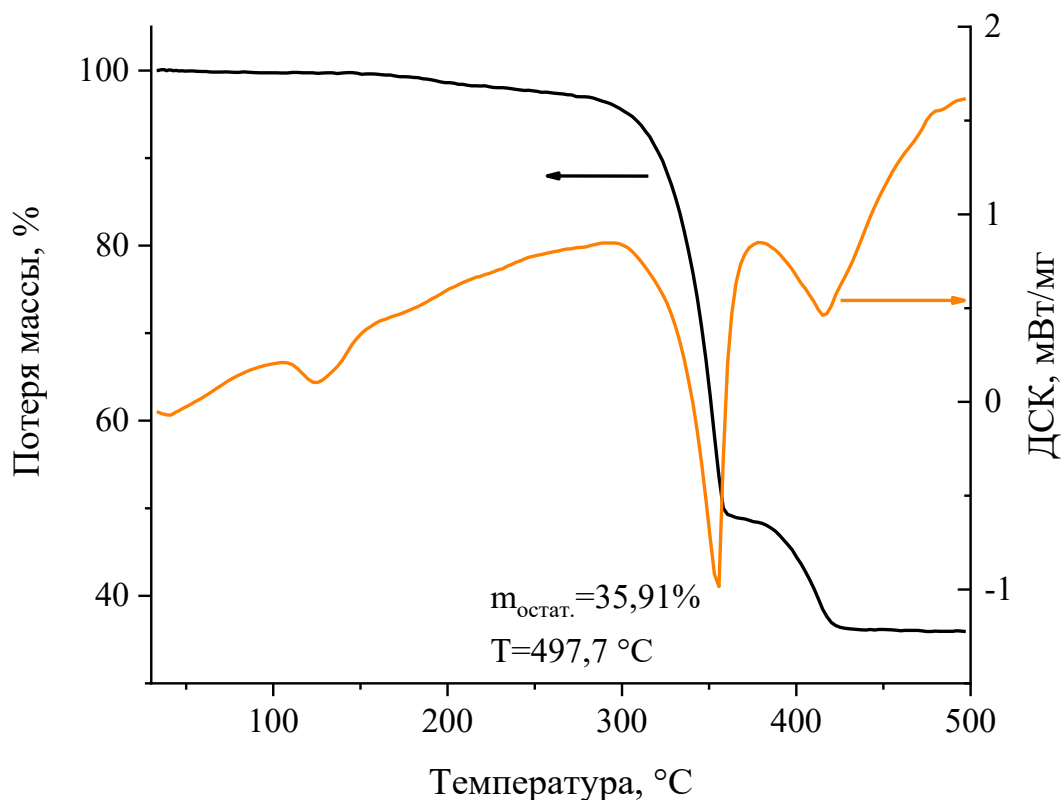


Рисунок 4 – ДСК/ТГА анализ комплекса $18K6 \cdot CaCl_2$

Синтез $18K6 \cdot SrCl_2$

Комплекс $18K6 \cdot SrCl_2$ синтезировали, используя процедуру, описанную в [179]. Кристаллогидрат $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ сушили при 115-125°C до постоянной массы. Обезвоженный $SrCl_2$ (0,80 г, 5,07 ммоль) добавляли в раствор 18K6 (0,20 г, 0,77 ммоль) в этаноле (15 мл), интенсивно перемешивая при комнатной температуре (КТ). Непрореагировавшую соль отделяли фильтрованием. Растворитель выпаривали при КТ, а твердый остаток промывали диэтиловым эфиром (3×1,5 мл). Остатки растворителя удаляли под вакуумом, получая бесцветные игольчатые кристаллы $18K6 \cdot SrCl_2$ (0,23 г, 0,55 ммоль) с выходом 71%. ИК-спектр синтезированного комплекса, зарегистрированный в области конформационно-чувствительных частот колебаний макроцикла 18K6 представлен в Приложении на рисунке П4.

ИК с Фурье-преобразованием (вазелиновое масло, область 1300-800 cm^{-1}): 1231, 1130, 1093, 973, 845, 832 cm^{-1} .

^1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ 3,88 (с, 24H).

^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$) δ 70,21.

Отсутствие кристаллогидратной воды в составе комплекса $18K6 \cdot SrCl_2$ было подтверждено данными ИК-спектроскопии (Приложение, рисунок П3) и ТГА/ДСК.

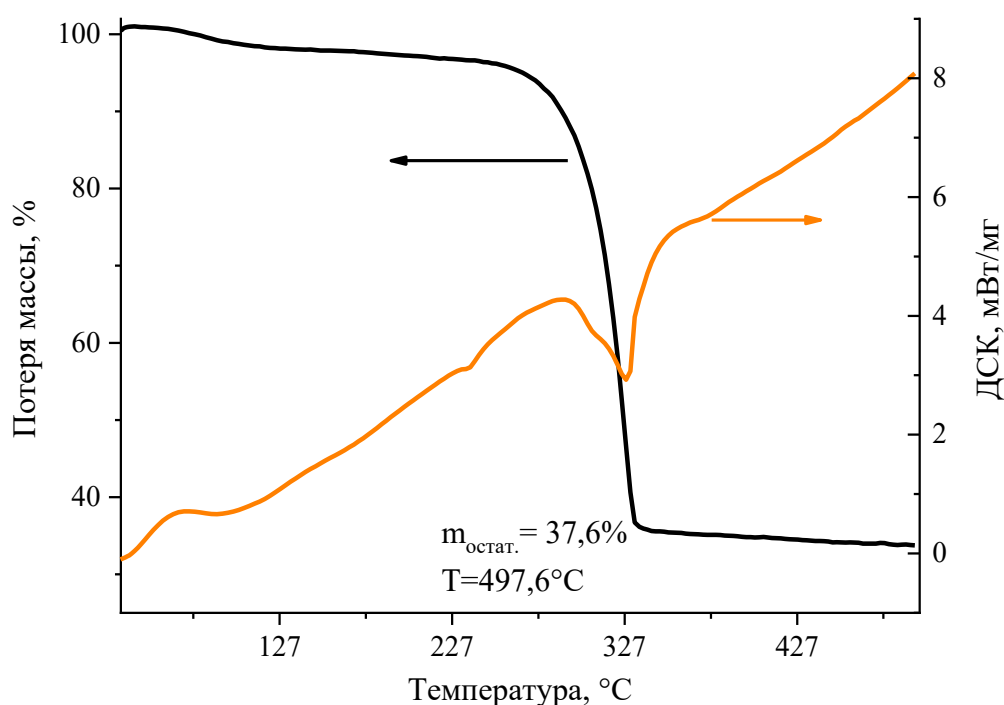
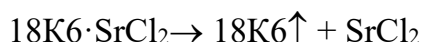


Рисунок 5 – ДСК/ТГА анализ комплекса $18K6 \cdot SrCl_2$

Термолиз комплекса $18K6 \cdot SrCl_2$ протекал в виде одностадийного процесса при температуре выше $275^\circ C$ и сопровождался появлением эндотермического пика (испарение КЭ) с максимумом при $328,6^\circ C$ на кривой ДСК (рисунок 5):



Остаточная масса образца при $497,6^\circ C$ составляла 37,6%, что соответствует массовой доле $SrCl_2$ в макроциклическом комплексе (37,5%). Эндотермических пиков, соответствующих плавлению $18K6$ ($39,9^\circ C$), на ДСК кривой не было обнаружено. Это свидетельствует об отсутствии примеси свободного $18K6$ в синтезированном $18K6 \cdot SrCl_2$.

Синтез $18K6 \cdot SrBr_2 \cdot 0,5H_2O$

Бромид стронция $SrBr_2$ получали из $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ следующим образом. Кристаллогидрат хлорида стронция (1,1 г, 4,1 ммоль) растворяли в 10 мл H_2O и к полученному раствору добавляли 1,18 г $NaHCO_3$ (0,014 моль) в 15 мл воды. Выпавший осадок $SrCO_3$ отфильтровывали, промывали водой и нагревали примерно при $100^\circ C$ для удаления остатков H_2O . Высушенный $SrCO_3$ (0,26 г, 1,76 ммоль) суспендировали в 10 мл воды, к данной суспензии добавляли 0,3 мл 48% бромистоводородной кислоты, раствор фильтровали и фильтрат упаривали на песчаной бане, что привело к выпадению кристаллов $SrBr_2 \cdot 6H_2O$. Кристаллогидрат дегидратировали при температуре $\sim 180^\circ C$, получая безводный $SrBr_2$.

$18\text{-crown-}6$ (0,29 г, 1,1 ммоль) растворяли в 5 мл этанола. К полученному раствору добавляли эквимолярное количество $SrBr_2$, получая бесцветный раствор. После выдерживания раствора в течение 30 мин при комнатной температуре его фильтровали и растворитель медленно выпаривали, в результате чего выпадали бесцветные кристаллы комплекса. Кристаллы промывали диэтиловым эфиром ($3 \times 1,5$ мл), остатки $(C_2H_5)_2O$ удаляли под вакуумом, получая 0,49 г $18K6 \cdot SrBr_2 \cdot 0,5H_2O$ в виде белого порошкообразного вещества [175]. Комплекс был охарактеризован ИК- (Приложение, рисунок П5), ЯМР-спектроскопией и методом ТГА/ДСК.

ИК с Фурье-преобразованием (вазелиновое масло, область $1300\text{--}800\text{ см}^{-1}$): 1285, 1255, 1241, 1148, 1099, 971, 962, 845, 834 см^{-1} .

^1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ 3,90 (с, 24H).

^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$) δ 70,22.

Термическая деструкция комплекса 18K6 с бромидом стронция (рисунок 6) представляет собой более сложный процесс по сравнению с разложением $18K6 \cdot SrCl_2$. Пики на ДСК кривой с максимумами при 199°C и 342°C, сопровождающиеся незначительным снижением массы образца, связаны с удалением кристаллогидратной воды, суммарное количество которой, в соответствии с данными ТГА, не превышает 0,5 молекулы на одну молекулу комплекса. Основная потеря массы образцом наблюдается при температурах, превышающих 370°C. Остаточная масса при 497,8°C (49,5%) близка к расчётному содержанию соли в исходном комплексе (48,3%). Наличие кристаллогидратной воды в составе молекулы комплекса также подтверждается анализом ИК-спектров в областях валентных и деформационных колебаний молекулы воды, представленных на рисунке П6 (Приложение). В области валентных колебаний молекулы воды $18K6 \cdot SrBr_2 \cdot 0,5H_2O$ наблюдается поглощение с максимумами в диапазонах колебательных частот 3454 см^{-1} и 3373 см^{-1} (Приложение, рисунок П6а), которое указывает на участие ОН-групп во внутримолекулярном и межмолекулярном связывании через водородную связь. В области деформационных колебаний воды регистрируются три полосы поглощения с максимумами при 1647 , 1629 и 1618 см^{-1} (Приложение, рисунок П6б), из которых полоса с максимумом при 1647 см^{-1} относится к ассоциированным молекулам воды, а при 1618 см^{-1} – к достаточно изолированным.

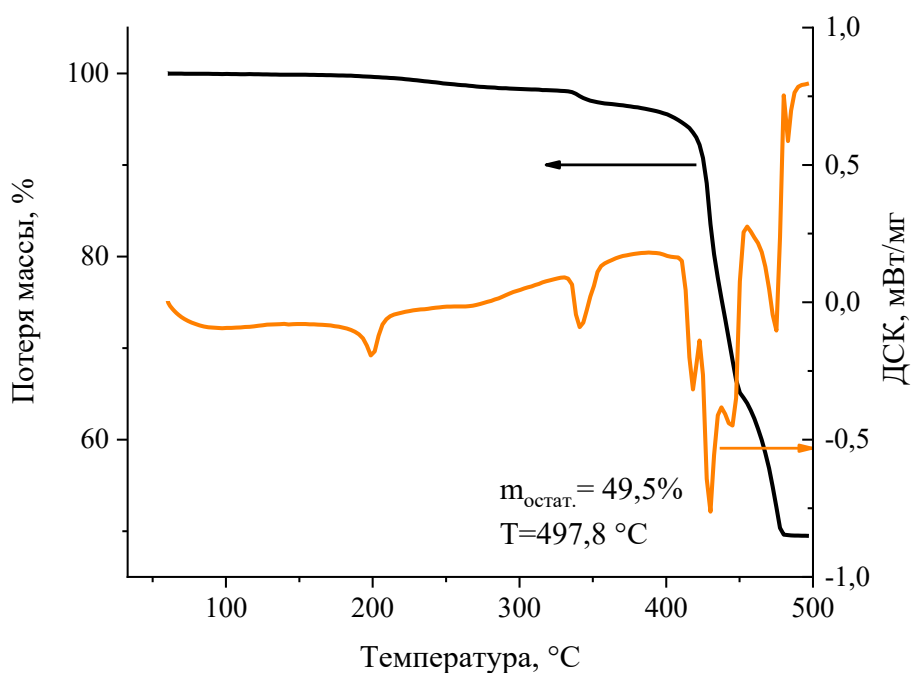


Рисунок 6 – ДСК/ТГА анализ комплекса $18K6 \cdot SrBr_2 \cdot 0,5H_2O$

Синтез $18K6 \cdot SrI_2 \cdot 0,5H_2O$

К раствору 18K6 (0,29 г, 1,1 ммоль) в этаноле (5 мл) добавляли навеску иодида стронция (0,35 г, 1 ммоль). Растворение соли сопровождалось появлением светло-желтой окраски раствора. После полного растворения SrI_2 раствор выдерживали 30 мин при КТ. Этанол медленно упаривали, выпавшие крупные желтые игольчатые кристаллы промывали диэтиловым эфиром ($3 \times 1,5$ мл). Остатки $(C_2H_5)_2O$ удаляли под вакуумом, получая 0,60 г (выход 99 %) комплекса $18K6 \cdot SrI_2 \cdot 0,5H_2O$ в виде кристаллического вещества светло-желтого цвета [175]. Полученное соединение охарактеризовали ИК- (Приложение, рисунок П5), ЯМР-спектроскопией и методом ТГА/ДСК.

ИК с Фурье-преобразованием (вазелиновое масло, область $1300-800\text{ см}^{-1}$): 1252, 1245, 1239, 1233, 1139, 1097, 969, 843, 831 см^{-1} .

^1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ 3,93 (с, 24H).

^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$) δ 70,29.

Термолиз комплекса 18K6 с йодидом стронция (рисунок 7), как и в случае $18K6 \cdot SrBr_2 \cdot 0,5H_2O$, описывается 3-стадийным процессом. При температуре $>185^\circ C$ происходит дегидратация комплекса, свидетельством чего является незначительное снижение массы, соответствующее потере 0,5 молекулы H_2O , и появление на ДСК кривой малоинтенсивного пика с максимумом при $237^\circ C$. Разрушение комплекса начинается при температуре $>370^\circ C$, протекает в 2 стадии с резкой потерей массы образцом в результате испарения высвобождающегося краун-эфира. Остаточная масса образца при $497,7^\circ C$ составляет 60,4%, незначительно превышая расчетное содержание соли ($m_{расч}=56,4\%$). Это свидетельствует о незначительной карбонизации макроцикла. Присутствие молекул воды в структуре комплекса подтверждается анализом соответствующих диапазонов ИК-спектра (Приложение, рисунок П6). В области деформационных колебаний были зарегистрированы две полосы поглощения ассоциированных и изолированных молекул воды с максимумами при 1647 и 1611 см^{-1} (Приложение, рисунок П6а), соответственно. В области валентных колебаний гидроксильной группы доминируют полосы с максимумами 3472 см^{-1} и 3384 см^{-1} (Приложение, рисунок П6б), также указывающие на неэквивалентность молекул H_2O в синтезированном макроциклическом комплексе.

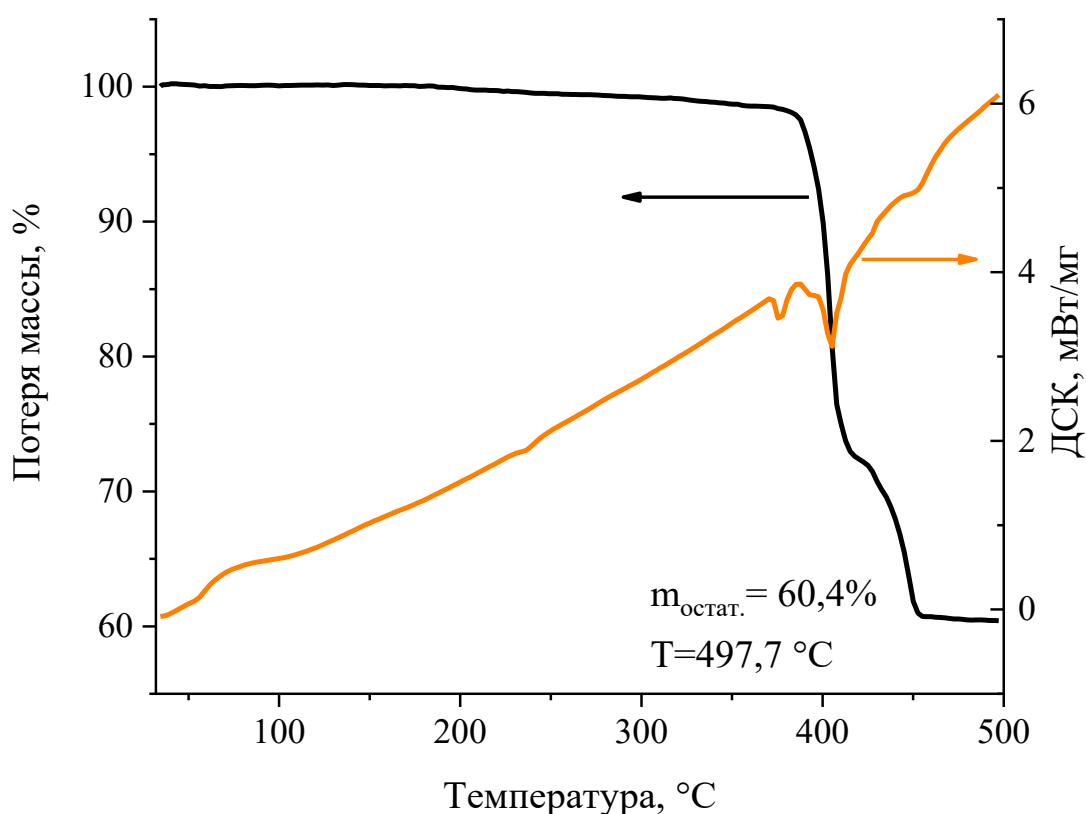


Рисунок 7 – ДСК/ТГА анализ комплекса $18K6 \cdot SrI_2 \cdot 0,5H_2O$

Синтез $18K6 \cdot Sr(BF_4)_2$

К суспензии 0,47 г (3,2 ммоль) $SrCO_3$ в 30 мл деионизированной H_2O по каплям добавляли 0,79 мл (1,1 г, 6,0 ммоль) 48% водного раствора HBF_4 . Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 10 мин (до нейтрализации кислоты) и фильтровали. Полученный раствор выпаривали под вакуумом, твердый остаток растворяли в 30 мл метанола, после чего добавляли 0,87 г (3,3 ммоль) 18-краун-6. Данную смесь перемешивали в течение 10 мин, концентрировали до ~5 мл, фильтровали и промывали диэтиловым эфиром (3×5 мл). Остаток, представляющий собой белое твердое вещество, подвергали перекристаллизации из минимального количества теплого метанола, получая 1,45 г (92 %) бесцветных кристаллов. Синтезированный комплекс охарактеризовали методами ИК- (Приложение, рисунок П7) и ЯМР-спектроскопии. Кристаллы, подходящие для рентгеноструктурного анализа (РСА), выращивали из насыщенного раствора комплекса $18K6 \cdot Sr(BF_4)_2$ в CH_3OH посредством медленной диффузии диэтилового эфира [180].

ИК с Фурье-преобразованием (вазелиновое масло, область 1300-700 см^{-1}): 1290, 1252, 1240, 1153, 1120, 1094, 970, 842, 763.

^1H ЯМР (600 МГц, Метанол- d_4) δ 3,88 (с, 1H); ^{13}C ЯМР (151 МГц, Метанол- d_4) δ 70,92.

Синтез $18\text{K}6 \cdot \text{Sr}(\text{PF}_6)_2$

Суспензию SrCO_3 (0,47 г, 3,2 ммоль) и 18-краун-6 (0,87 г, 3,3 ммоль) в 30 мл CH_3OH помещали в полипропиленовый стакан. К реакционной смеси по каплям добавляли 0,82 мл 55% водн. HPF_6 (1,35 г, 6 ммоль). Полученный раствор перемешивали в течение 10 мин и затем фильтровали через слой целита. К отфильтрованному раствору медленно добавляли 60 г диэтилового эфира. Осажденное твердое белое вещество отфильтровывали, промывали дополнительными порциями диэтилового эфира (3×5 мл) и очищали перекристаллизацией из CH_3OH путем диффузии диэтилового эфира, получая 1,48 г (77%) комплекса в виде бесцветных кристаллов. Полученный комплекс был охарактеризован методами ИК- (Приложение, рисунок П7) и ЯМР-спектроскопии. Пригодные для проведения РСА кристаллы выращивали из насыщенного раствора в ацетонитриле путем медленной диффузии диэтилового эфира [180].

ИК с Фурье-преобразованием (вазелиновое масло, область 1300-700 см^{-1}): 1290, 1253, 1241, 1155, 1097, 973, 853, 838, 738.

^1H ЯМР (600 МГц, Метанол- d_4) δ 3,84 (с, 1H); ^{13}C ЯМР (151 МГц, Метанол- d_4) δ 71,04.

Синтез $18\text{K}6 \cdot \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Кристаллогидрат $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ обезвоживали при 110°C в течение 2,5-3 часов до достижения постоянной массы образца. Обезвоженную соль (0,22 г, 1 ммоль) добавляли в раствор 18K6 (0,31 г, 1,18 ммоль) в метаноле (~8 мл) и смесь нагревали при 40-45°C до растворения соли. Горячую реакционную смесь фильтровали и оставляли при комнатной температуре для испарения растворителя. Остаток промывали диэтиловым эфиром ($3 \times 1,5$ мл) для удаления непрореагировавшего 18K6. Диэтиловый эфир выпаривали под вакуумом, получая комплекс $18\text{K}6 \cdot \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в виде белого кристаллического вещества с выходом 94% [181]. Синтезированное соединение было охарактеризовано методами ИК- (Приложение, рисунок П8), ЯМР-спектроскопии и ДСК/ТГА (рисунок 8).

ИК с Фурье-преобразованием (вазелиновое масло, область $1300\text{--}800\text{ см}^{-1}$): 1290, 1258, 1243, 1149, 1114, 1097, 1092, 1069, 1051, 966, 877, 841, 835, 825.

^1H ЯМР (400 МГц, хлороформ- d) δ 3.89 (с, 1H).

Количество кристаллогидратной воды в составе комплекса было определено анализом данных ИК-спектроскопии и ДСК/ТГА. В области деформационных колебаний H_2O в ИК-спектре (Приложение, рисунок П3а) наблюдается одна узкая полоса поглощения с максимумом при 1610 см^{-1} , относящаяся к изолированным молекулам воды. В области валентных колебаний ОН-групп (Приложение, рисунок П3б) регистрируется поглощение при 3473 и 3325 см^{-1} . Ограниченное количество молекул воды в структуре комплекса $18\text{K6}\cdot\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ делает спектр относительно разрешенным. Термическая деструкция данного соединения протекает в виде двухстадийного процесса (рисунок 8). На первой стадии в диапазоне от 100°C до 158°C наблюдается падение массы равное 6,3%. Этот процесс, обусловленный потерей двух молекул H_2O , сопровождается эндотермическим пиком с максимумом при 128°C . На второй стадии кривой ТГА в интервале $160\text{--}313^\circ\text{C}$, характеризующейся основной потерей массы образцом (51,4%), происходит разрушение комплекса и испарение 18K6 . Масса остатка при $770,9\text{ K}$ ($497,9^\circ\text{C}$) составляет 40,0%, что с достаточной точностью соответствует содержанию BaCl_2 (40,9%).

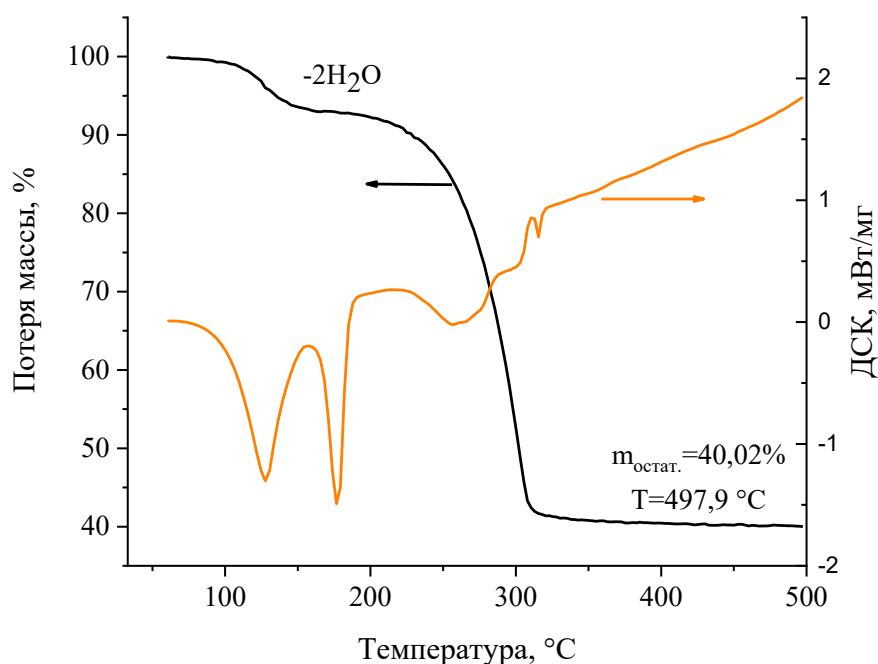


Рисунок 8 – ДСК/ТГА анализ комплекса $18\text{K6}\cdot\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Синтез 18K6·Ba(NO₃)₂

Ba(NO₃)₂ (0,21 г, 0,8 ммоль) добавляли в раствор 18K6 (0,25 г, 0,95 ммоль) в хлороформе (10,6 мл). Реакционную смесь нагревали примерно до 50°C, после чего добавляли дополнительные 10 мл хлороформа. Через 3 дня смесь фильтровали, и CHCl₃ удаляли под вакуумом. Остаток промывали диэтиловым эфиром для удаления несвязанного КЭ, получая комплекс 18K6·Ba(NO₃)₂ (0,25 г, 0,48 ммоль) в виде белого кристаллического порошка с выходом: 59,5% [181]. ИК-спектр синтезированного комплекса представлен в Приложении на рисунке П9.

ИК с Фурье-преобразованием (вазелиновое масло, 1600-600 см⁻¹): 1481, 1412, 1354, 1311, 1286, 1250, 1231, 1086, 1036, 955, 829, 719, 667.

Синтез 18K6·Ba(NTf₂)₂

Ba(NTf₂)₂ (0,56 г, 0,8 ммоль) добавляли в раствор 18K6 (0,25 г, 0,95 ммоль) в хлороформе (11 мл). Реакционную смесь осторожно нагревали до полного растворения соли, а затем фильтровали. Растворитель удаляли под вакуумом. Полученный кристаллический остаток промывали диэтиловым эфиром (3×1,5 мл) и высушивали под вакуумом, получая комплекс 18K6·Ba(NTf₂)₂ (0,7 г, 0,7 ммоль) в виде белого кристаллического порошка с выходом 87% [181]. ИК-спектр синтезированного комплекса приведен в Приложении, рисунок П10.

ИК с Фурье-преобразованием (вазелиновое масло, 1800-550 см⁻¹): 1631, 1475, 1456, 1375, 1356, 1333, 1296, 1242, 1201, 1184, 1146, 1132, 1093, 1059, 964, 876, 839, 791, 762, 742, 654, 621, 600.

Синтез 18K6·YCl₃·4,25H₂O

Синтез комплекса 18K6·YCl₃·4,25H₂O проводили в соответствии с опубликованной ранее методикой [182] за исключением того, что метанол был заменен на этанол. Раствор 18-краун-6 (0,22 г, 0,84 ммоль) в C₂H₅OH (5 мл) добавляли к раствору YCl₃·6H₂O (0,15 г, 0,49 ммоль) в C₂H₅OH (5 мл) и интенсивно перемешивании в течение нескольких часов. Растворитель выпаривали, а твердый остаток промывали диэтиловым эфиром (3×1,5 мл) для удаления непрореагировавшего краун-эфира. В результате был получен бесцветный мелкокристаллический комплекс 18K6 с хлоридом иттрия (0,27 г) с количественным выходом [179].

Синтезированное соединение охарактеризовали методами ИК-спектроскопии (Приложение, рисунок П11) и ДСК/ТГА анализа (рисунок 9).

ИК с Фурье-преобразованием (вазелиновое масло, $1200\text{--}750\text{ см}^{-1}$): 1142, 1102, 1075, 1063, 1034, 1021, 965, 950, 932, 885, 841.

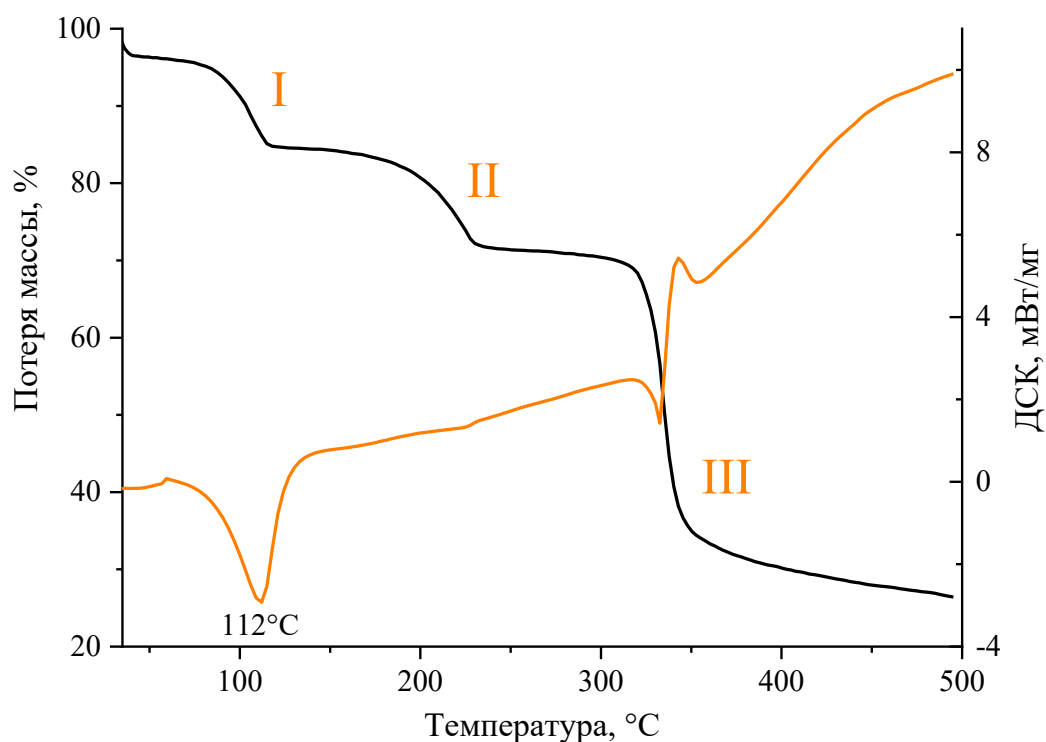


Рисунок 9 – ДСК/ТГА анализ комплекса $18K6 \cdot YCl_3 \cdot 4,25H_2O$

Термическое разложение комплекса 18-краун-6 с хлоридом иттрия существенно отличается от дегидратации $YCl_3 \cdot 6H_2O$ (Приложение, рисунок П12) и описывается трехстадийным процессом (рисунок 9). Расчетные и экспериментальные значения потерь массы синтезированного соединения на основных стадиях термолиза приведены в таблице 10. Полученные результаты позволяют заключить, что макроциклический комплекс состоит из эквимольных количеств 18K6 и хлорида иттрия и содержит 4,25 молекулы H_2O ($18K6 \cdot YCl_3 \cdot 4,25H_2O$). Общий механизм его термической деструкции соответствует литературным данным [183] и адекватно описывается следующей последовательностью химических реакций:

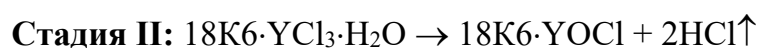
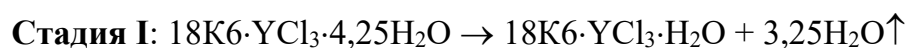


Таблица 10 – Экспериментальные и расчетные значения потери массы при термоллизе комплекса 18K6 с хлоридом иттрия.

I стадия, от 80°C до 115°C, дегидратация (-3,25H ₂ O)		II стадия, примерно от 180°C до 230°C, гидролиз моногидрата (-2HCl)		III стадия, от 317°C до 350°C, разложение комплекса, испарение 18K6 (-18K6)		Остаток YOCl	
Расч.	Экспер.	Расч.	Экспер.	Расч.	Экспер.	Расч.	Экспер.
10,9%	~11,5%	13,6%	13,4%	49,3%	48,6%	26,2%	26,5%

2.4.2 Синтез стереоизомерных комплексов ДЦГ18K6 с солями ЩЗМ

Синтез ДЦГ18K6·CaCl₂

Комплексы *цис-син-цис*- и *цис-анти-цис*-ДЦГ18K6·CaCl₂ синтезировали методом, описанным в работе Кусова с соавт. [35]. Соответствующий стереоизомер ДЦГ18K6 (0,2 г, 0,54 ммоль) растворяли в 6 мл хлороформа при комнатной температуре. К полученному раствору добавляли обезвоженный хлорид кальция в избытке относительно краун-эфира (0,6 г, 5,4 ммоль) и полученную реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 72 ч. Избыток хлорида кальция отфильтровывали, хлороформ отгоняли. Полученный ДЦГ18K6·CaCl₂ промывали гептаном (3×1,5 мл) для удаления остаточных количеств «свободного» КЭ и высушивали при пониженном давлении. Выходы комплексов составили 76% и 68 % для *цис-син-цис*-ДЦГ18K6·CaCl₂ и *цис-анти-цис*-ДЦГ18K6·CaCl₂, соответственно [184]. Синтезированные соединения были охарактеризованы элементным анализом, методами ИК- (Приложение, рисунок П13), ЯМР-спектроскопии (Приложение, рисунок П14 а-г) и ДСК/ТГА анализа (рисунок 10).

Элементный анализ ДЦГ18K6·CaCl₂ (ММ 483,6): найдено: С 49,60%, Н 7,31%; вычислено С 49,68%, Н 7,51%.

Цис-син-цис-ДЦГ18K6·CaCl₂

ИК с Фурье-преобразованием (вазелиновое масло, область 1300-800 см⁻¹): 1285, 1246, 1204, 1160, 1132, 1121, 1095, 1085, 994, 943, 849, 801.

¹H ЯМР (600 МГц, CDCl₃, 323K) δ 1,22–1,31 (м, 4H), 1,51–1,58 (м, 8H), 2,17 (кв., J = 9,0, 8,1 Гц, 4H), 3,68–3,75 (м, 4H), 3,80–3,88 (м, 8H), 3,91 (д, J = 6,9 Гц, 4H), 3,99–4,11 (м, 4H). ¹³C ЯМР (151 МГц, CDCl₃, 323K) δ 21,44; 25,70; 65,57; 70,71; 78,37.

Цис-анти-цис-ДЦГ18K6·CaCl₂

ИК с преобразованием Фурье (вазелиновое масло, область 1300-800 см⁻¹): 1290, 1244, 1233, 1204, 1159, 1130, 1099, 1091, 1084, 1074, 998, 960, 945, 891, 852, 808.

^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3 , 323K) δ 1,17–1,32 (м, 4H), 1,48–1,61 (м, 8H), 2,18 (кв., J = 8,2 Гц, 4H), 3,60–4,04 (м, 20H). ^{13}C ЯМР (151 МГц, CDCl_3 , 323K) δ 21,41; 25,69; 65,75; 70,66; 78,68.

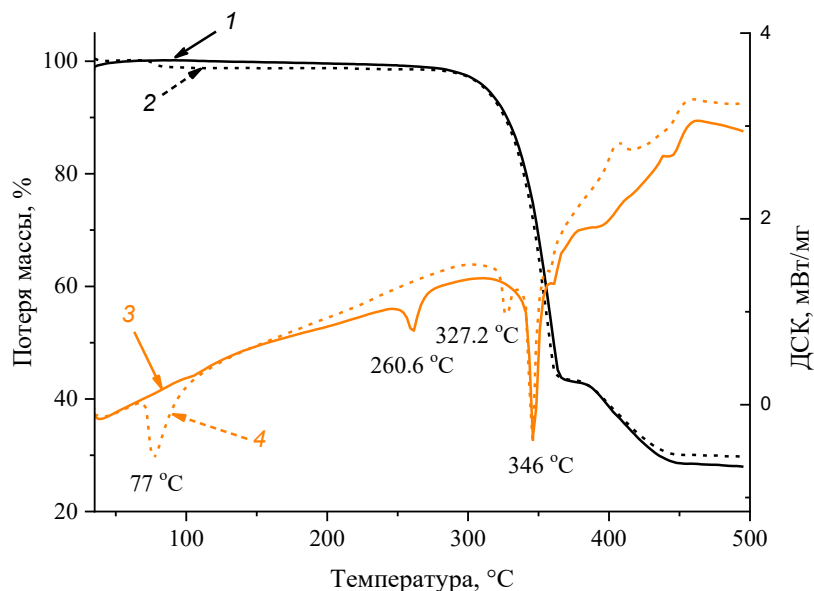


Рисунок 10 – ДСК/ТГА анализ комплексов ДЦГ18К6·CaCl₂. Показаны данные ТГА (кривые черного цвета) и ДСК (кривые оранжевого цвета) для комплексов с *цис-син-син*- (1 и 3) и *цис-анти-цис*- (2 и 4) стереоизомерией макроцикла

Синтез ДЦГ18К6·SrCl₂

Процедуры синтеза комплексов хлорида стронция с *цис-син-цис*- и *цис-анти-цис*-изомерами ДЦГ18К6 были идентичными. Хлорид стронция предварительно очищали от следовых количеств нитрат-анионов [185]. Навеску $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (13 г, 0,48 моль) растворяли в 10 мл воды. К данному раствору добавляли раствор гидрокарбоната натрия (8 г, 0,095 моль) в 100 мл воды. Полученный SrCO_3 отфильтровывали, промывали и к нему добавляли соляную кислоту (36,9% масс.). После прекращения выделения CO_2 избыток карбоната отфильтровывали, фильтрат выпаривали при 70–80°C, получая кристаллический хлорид стронция. Выделенный SrCl_2 дегидратировали при температуре 115–125°C.

Безводный SrCl_2 1,07 г (6,75 ммоль), полученный в результате карбонатной очистки, добавляли к раствору соответствующего изомера ДЦГ18К6 (0,25 г, 0,67 ммоль) в 8 мл хлороформа и полученную смесь перемешивали при 50°C в течение 5 часов. Избыток хлорида стронция отфильтровывали, хлороформ отгоняли, остаток трижды

промывали диэтиловым эфиром ($3 \times 1,5$ мл) и сушили под вакуумом. Получено 0,31 г *цис-син-цис*-ДЦГ18К6·SrCl₂ (выход 87%) и 0,30 г *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6·SrCl₂ (выход 84%) [184]. Синтезированные комплексы были охарактеризованы элементным анализом, ДСК/ТГА (рисунок 11), ИК-спектроскопией (Приложение, рисунок П15) и ЯМР-спектроскопией (Приложение, рисунок П.16).

Элементный анализ ДЦГ18К6·SrCl₂ (ММ 531,1). *Цис-син-цис*-C₂₀H₃₆O₆·SrCl₂ – Найдено: С 45,65%, Н 7,10%, вычислено: С 45,23%, Н 6,85%; *Цис-анти-цис*-C₂₀H₃₆O₆·SrCl₂ – Найдено: С 45,18%, Н 7,03%, вычислено: С 45,23%, Н 6,85%.

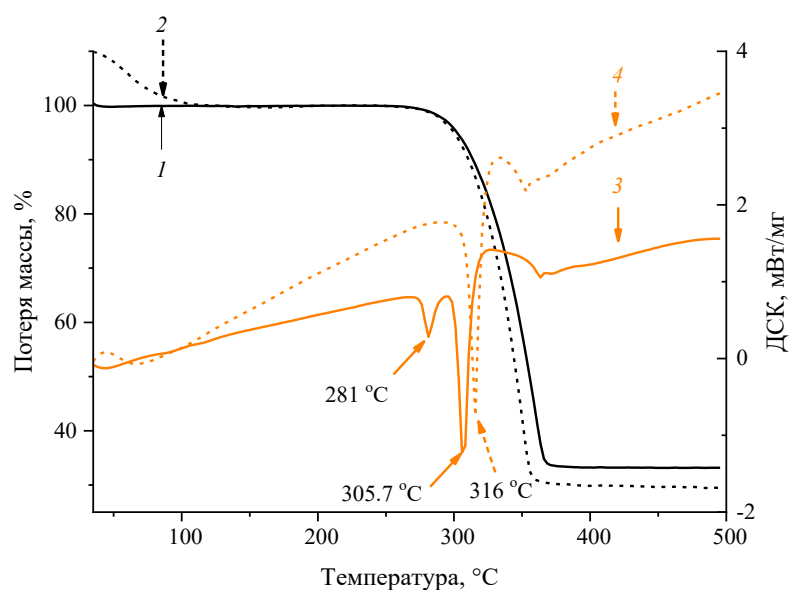


Рисунок 11 – ДСК/ТГА анализ комплексов ДЦГ18К6·SrCl₂. Показаны данные ТГА (кривые черного цвета) и ДСК (кривые оранжевого цвета) для комплексов с *цис-син-син*- (1 и 3) и *цис-анти-цис*- (2 и 4) стереоизомерией макроцикла

Цис-син-цис-ДЦГ18К6·SrCl₂:

¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃) δ 1,22-1,30 (м); 1,49-1,57 (м); 1,88 (ушир. с); 2,12-2,21 (м); 3,70-3,71 (м); 3,74-3,78 (м); 3,84-3,88 (м); 3,92-4,01 (м). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃) δ 21,01-21,10 (ушир. с); 25,41 (с); 66,14 (с); 70,51 (с); 78,89-78,94 (м).

ИК с преобразованием Фурье (вазелиновое масло, область 1300-750 см⁻¹): 1285, 1270, 1243, 1205, 1160, 1125, 1118, 1082, 1075, 1037, 1031, 1003, 991, 980, 964, 943, 908, 849, 838, 803, 788.

Цис-анти-цис-ДЦГ18К6·SrCl₂:

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 1,21-1,28 (м); 1,48-1,60 (м); 2,07-2,18 (м); 3,80-3,88 (м).
 ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 21,04-21,13 (ушир. с); 25,30 (с); 65,91-66,01 (ушир. с); 70,39 (с); 78,84-78,89 (м).

ИК с преобразованием Фурье (вазелиновое масло, область 1300-750 cm^{-1}): 1287, 1270, 1244, 1232, 1203, 1158, 1129, 1102, 1093, 1083, 1073, 1031, 993, 984, 957, 943, 912, 888, 872, 851, 820, 807, 792.

Синтез ДЦГ18К6·BaCl₂

Синтез комплексов *цис-син-цис*- и *цис-анти-цис*-изомеров ДЦГ18К6 с хлоридом бария осуществляли в соответствии с процедурами, описанными в работах [35, 52]. Кристаллогидрат хлорида бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ предварительно обезвоживали в сушильном шкафу при 100-110°C в течение 3 часов.

Цис-син-цис-ДЦГ18К6·BaCl₂

Обезвоженный BaCl_2 добавляли в 0,1 М раствор ДЦГ18К6 в CHCl_3 в стехиометрическом избытке относительно КЭ при перемешивании, и данную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 5 суток. Непрореагировавшую соль отделяли от жидкой фазы фильтрованием, хлороформ отгоняли под вакуумом и твёрдый остаток 3 раза промывали диэтиловым эфиром. Следы диэтилового эфира удаляли откачкой комплекса под вакуумом, получая *цис-син-цис*-ДЦГ18К6· BaCl_2 с выходом 63% [114]. Синтезированное соединение было охарактеризовано методами ДСК/ТГА (рисунок 12), ИК- (Приложение, рисунки П17а, б) и ЯМР-спектроскопии (Приложение, рисунок П18).

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 1,27-1,29; 1,51; 1,86; 3,48-3,81; ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 21,12; 26,14; 67,27; 69,67; 77,68.

ИК с Фурье-преобразованием (CsI , область 1300-750 cm^{-1}): 1295, 1274, 1248, 1236, 1198, 1153, 1112, 1101, 1087, 1027, 990, 977, 971, 948, 936, 919, 912, 902, 843, 802, 795.

Цис-анти-цис-ДЦГ18К6·BaCl₂

Обезвоженный BaCl_2 небольшими порциями добавляли в нагретый до 40-50°C раствор *цис-анти-цис*-изомера ДЦГ18К6 в метаноле и полученную смесь перемешивали до полного растворения соли. Раствор выдерживали при комнатной температуре в течение 3 суток. Метанол испаряли, твёрдый остаток промывали диэтиловым эфиром (3 раза). Выход комплекса *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6· BaCl_2 составил 95% [186]. Комплекс был

охарактеризован методами ДСК/ТГА (рисунок 12), ИК- (Приложение, рисунки П17а, б) и ЯМР-спектроскопии (Приложение, рисунок П19).

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 1,26-1,27; 1,49; 1,83-1,86; 3,60-3,63; ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 21,25; 26,15; 66,70; 69,66; 77,11.

ИК с Фурье-преобразованием (CsI , область $1300\text{--}800\text{ см}^{-1}$): 1277, 1240, 1200, 1181, 1158, 1141, 1119, 1105, 1087, 1070, 1027, 989, 975, 948, 937, 920, 909, 895, 880, 872, 866, 846, 840, 832, 810, 802.

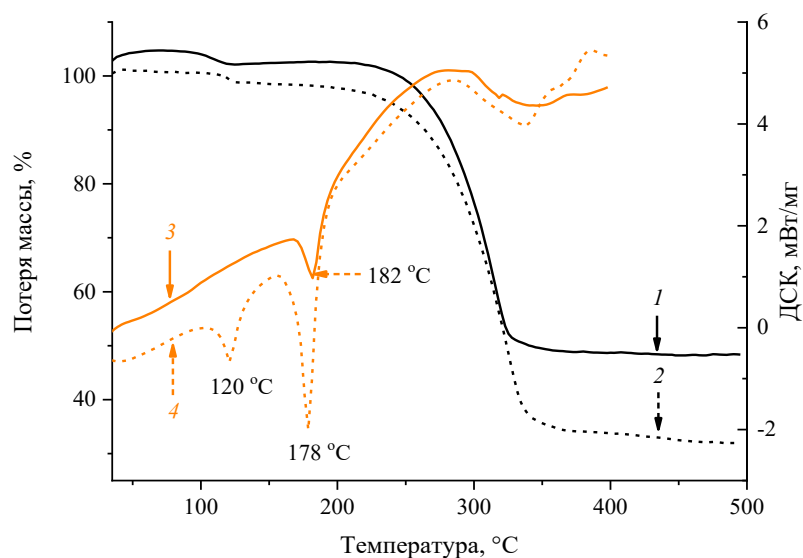


Рисунок 12 – ДСК/ТГА анализ комплексов ДЦГ18К6·BaCl₂. Показаны данные ТГА (кривые черного цвета) и ДСК (кривые оранжевого цвета) для комплексов с *цис-син-син*- (1 и 3) и *цис-анти-цис*- (2 и 4) стереоизомерией макроцикла

Синтез ДЦГ18К6·Ca(NO₃)₂

Навеску *цис-син-цис*-изомера ДЦГ18К6 (0,25 г) растворяли в 10 мл метанола. Добавляли эквимольное количество $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,53 г) и смесь перемешивали при 40-50°C до полного растворения соли. Раствор охлаждали до комнатной температуры, растворитель отгоняли под вакуумом. Твердый остаток промывали гептаном и высушивали при пониженном давлении, получая комплекс ДЦГ18К6·Ca(NO₃)₂. Выход *цис-син-цис*-ДЦГ18К6·Ca(NO₃)₂ составил 76,9% [187]. Синтезированный комплекс охарактеризовали методом ИК-спектроскопии (рисунок П20).

ИК с Фурье-преобразованием (вазелиновое масло, область 1300-800 см^{-1}): 1258, 1253, 1237, 1201, 1156, 1143, 1136, 1121, 1106, 1087, 1078, 1064, 1055, 1044, 1026, 994, 976, 953, 932, 881, 848, 840, 823, 804.

Синтез ДЦГ18К6·Sr(NO₃)₂ и ДЦГ18К6·Ba(NO₃)₂

Синтез комплексов *цис-син-цис*-ДЦГ18К6 с нитратами стронция и бария проводили с использованием следующих процедур. Нитрат стронция предварительно дегидратировали под вакуумом при 110°C, нитрат бария использовали без дополнительной обработки. В раствор *цис-син-цис*-ДЦГ18К6 в хлороформе добавляли соответствующий нитрат до насыщения, полученную смесь выдерживали в течение 5 суток, избыток соли отделяли фильтрованием, раствор сушили над сульфатом магния, растворитель выпаривали и твердый остаток промывали диэтиловым эфиром или гептаном. В результате получали комплексы *цис-син-цис*-ДЦГ18К6·Sr(NO₃)₂ и *цис-син-цис*-ДЦГ18К6·Ba(NO₃)₂ в виде белых мелкокристаллических веществ с выходами 92,3 и 76,5%, соответственно [187]. Синтезированные соединения охарактеризовали методом ИК-спектроскопии (Приложение, рисунки П21 и П22).

Цис-син-цис-ДЦГ18К6·Sr(NO₃)₂

ИК с Фурье-преобразованием (вазелиновое масло, область 1300-800 см^{-1}): 1242, 1203, 1157, 1118, 1084, 1038, 1028, 1001, 992, 980, 960, 941, 907, 848, 825, 804.

Цис-син-цис-ДЦГ18К6·Ba(NO₃)₂

ИК с Фурье-преобразованием (вазелиновое масло, область 1300-800 см^{-1}): 1240, 1201, 1156, 1112, 1096, 1078, 1072, 1038, 987, 974, 951, 936, 901, 845, 828, 804.

Синтез стереоизомерных комплексов ДЦГ18К6·Sr(NTf₂)₂

Комплексы *цис-син-цис*- или *цис-анти-цис*-стереоизомеров ДЦГ18К6 с бис(трифторметилсульфонил)имидом стронция (Sr(NTf₂)₂) получали следующим образом. Предварительно синтезировали Sr(NTf₂)₂. Для этого, бис(трифторметилсульфонил)имид в кислой форме H⁺NTf₂⁻ (0,52 г, 1,8 ммоль) растворяли в 10 мл дистиллированной воды. К полученному раствору добавляли SrCO₃ (0,2 г, 1,4 ммоль) и смесь перемешивали 30 минут при комнатной температуре до прекращения выделения CO₂. Непрореагировавший карбонат стронция отфильтровывали, после чего раствор Sr(NTf₂)₂ выпаривали до сухого остатка, получая

соль в виде белого мелкокристаллического вещества. Выход продукта составил 95%. Полученный $\text{Sr}(\text{NTf}_2)_2$ (0,28 г, 0,43 ммоль) при комнатной температуре добавляли к раствору *цис-син-цис*- или *цис-анти-цис*-изомера ДЦГ18К6 (0,2 г, 0,54 ммоль) в хлороформе (9 мл). Реакционную смесь перемешивали, постепенно повышая температуру до 40°C, фильтровали и растворитель удаляли под вакуумом. В случае *цис-син-цис*-изомера продукт представлял собой прозрачную вязкую массу, которую подвергали перекристаллизации из смеси хлороформ/диэтиловый эфир при температуре в диапазоне от 2 до 4°C. Полученные кристаллы промывали диэтиловым эфиром. Выход комплекса *цис-син-цис*-ДЦГ18К6· $\text{Sr}(\text{NTf}_2)_2$ составил 54% [188]. Синтезированное соединение охарактеризовали методами ДСК/ТГА (рисунок 13), ЯМР- (Приложение, рисунки П23-П24) и ИК-спектроскопии (Приложение, рисунок П25).

ИК с Фурье-преобразованием (вазелиновое масло, 1400-500 см^{-1}): 1365, 1328 ($\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$), 1206, 1193 ($\nu_{\text{as}}\text{CF}_3$), 1142 ($\nu_{\text{s}}\text{SO}_2$), 1090, 1079 ($\nu_{\text{as}}\text{C-O-C}$), 1070, 1054 ($\nu_{\text{as}}\text{S-N-S}$), 991, 973 ($\nu_{\text{s}}\text{C-O-C}$, ρCH_2), 790 ($\nu_{\text{C-S}}$), 764, 741, 722 ($\nu_{\text{s}}\text{S-N-S}$), 657 ($\delta\text{S-N-S}$), 613, 600 ($\delta_{\text{as}}\text{SO}_2$), 582, 570 ($\delta_{\text{as}}\text{CF}_3$), 507 ($\delta_{\text{as}}\text{CF}_3$).

^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3 , 323K) δ 1,30–1,34 (м, 4H); 1,55–1,72 (м, 8H); 2,00–2,03 (м, 4H); 3,72–3,87 (м, 20H).

^{13}C ЯМР (151 МГц, CDCl_3 , 323K) δ 21,29; 26,26; 67,03; 70,69; 79,59; 119,72 (кв, $J = 320$ Гц).

Кристаллы комплекса *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6· $\text{Sr}(\text{NTf}_2)_2$ получали из раствора хлороформа непосредственно после испарении растворителя при комнатной температуре и промывали диэтиловым эфиром для удаления свободного краун-эфира. Выход комплекса *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6· $\text{Sr}(\text{NTf}_2)_2$ составил 72% [188]. Синтезированный комплекс охарактеризовали методами ДСК/ТГА (рисунок 14), ЯМР-спектроскопии (Приложение, рисунки П26-П27) и ИК- (Приложение, рисунок П25).

ИК с Фурье-преобразованием (вазелиновое масло, 1400-700 см^{-1}): 1363, 1327 ($\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$), 1196 ($\nu_{\text{as}}\text{CF}_3$), 1135 ($\nu_{\text{s}}\text{SO}_2$), 1091, 1082 ($\nu_{\text{as}}\text{C-O-C}$), 1061 ($\nu_{\text{as}}\text{S-N-S}$), 992, 941 ($\nu_{\text{s}}\text{C-O-C}$, ρCH_2), 764, 742, 722.

^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3 , 323K) δ 1,29–1,36 (м, 4H); 1,51–1,66 (м, 8H); 2,00–2,05 (м, 4H); 3,67–3,88 (м, 20H).

^{13}C ЯМР (151 МГц, CDCl_3 , 323K) δ 21,30; 25,62; 66,11; 70,67; 79,07; 119,79 (кв, $J = 321$ Гц).

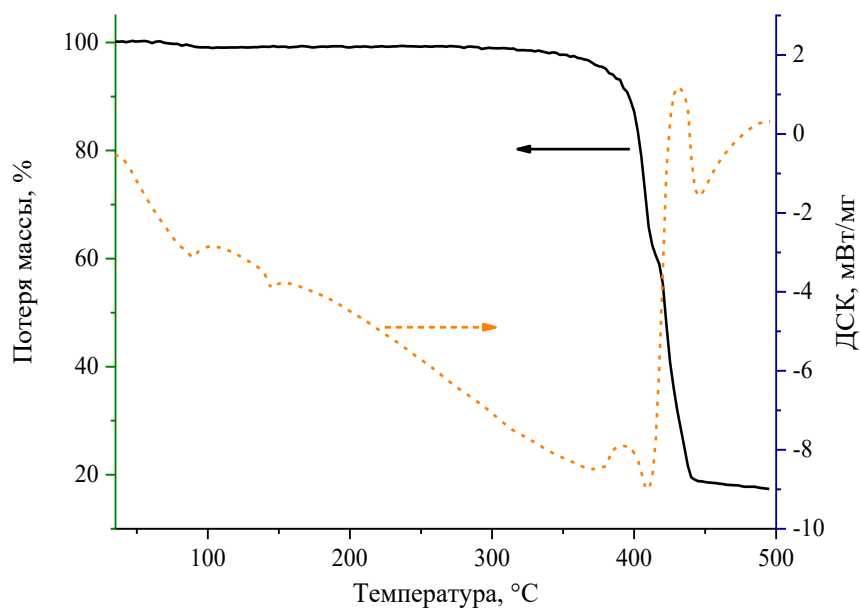


Рисунок 13 – ДСК/ТГА анализ комплекса *цис-син-цис*-ДЦГ18К6·Sr(NTf₂)₂.

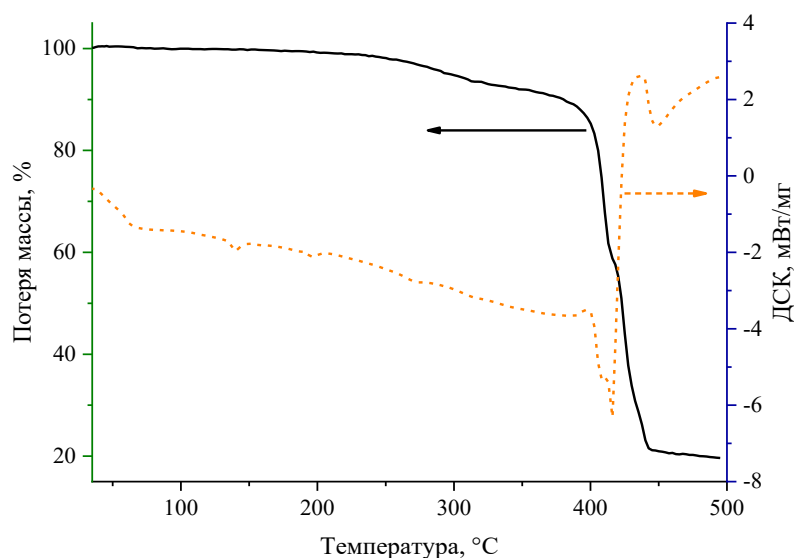


Рисунок 14 – ДСК/ТГА анализ комплекса *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6·Sr(NTf₂)₂

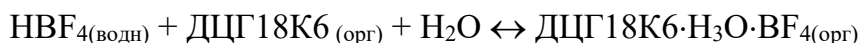
Результаты ДСК/ТГА свидетельствуют об идентичном термохимическом поведении синтезированных стереоизомерных комплексов ДЦГ18К6 с бис(трифторметилсульфонил)имидом стронция. Основная потеря массы происходит в двухстадийном процессе в диапазоне от 370°C до 440°C. Падение массы на первой стадии (370-420°C) составляет для 37,5% для *цис-син-цис*- и 38,3% для *цис-анти-цис*-формы, соответственно. Эта стадия соответствует разложению ДЦГ18К6·Sr(NTf₂)₂ на макроцикл и соль, и испарению КЭ (массовая доля ДЦГ18К6 36,5%). Вторая стадия (420-440°C) с потерей массы 37,3-37,7% обусловлена разложением Sr(NTf₂)₂. Остаточная масса образца при 497,6°C равна 17,4% и 19,6% для *цис-син-цис*- и *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6·Sr(NTf₂)₂,

соответственно. Отсутствие пиков плавления $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$ ($T_{\text{пл.}}=49-50^\circ\text{C}$) и свободного ДЦГ18К6 ($T_{\text{пл.}}=61-62^\circ\text{C}$, *цис-син-цис*-изомер и $T_{\text{пл.}}=69-70^\circ\text{C}$, *цис-анти-цис*-изомер) на ДСК кривых свидетельствует о чистоте синтезированных соединений.

2.4.3 Синтез комплекса *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6 с тетрафторборатом гидроксония

Синтез *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6· $\text{H}_3\text{O}\cdot\text{BF}_4$

Синтез комплекса *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6· $\text{H}_3\text{O}\cdot\text{BF}_4$ проводили в соответствии с методикой, опубликованной в работе [189]. *Цис-анти-цис*-ДЦГ18К6 (0,25 г, 0,67 ммоль) растворяли в 7 мл CHCl_3 , добавляли водный раствор тетрафторборной кислоты (48 масс. %, 0,7 мл, 4,4 ммоль) и реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре. Используя делительную воронку, отделяли органическую фазу. CHCl_3 выпаривали под вакуумом и полученное кристаллическое твердое вещество промывали диэтиловым эфиром (3×1 мл). Остаточный $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ удаляли под вакуумом, получая 0,24 г *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6· $\text{H}_3\text{O}\cdot\text{BF}_4$ с выходом 74%. Образование данного комплекса описывается следующей реакцией:



Синтезированное соединение было охарактеризовано методами ЯМР- (рисунок П28), ИК-спектроскопии (рисунок П.29) и ДСК/ТГА.

^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3 , 323K) δ 1,31–1,33 (м, 4H), 1,57–1,62 (м, 8H), 1,89–1,94 (м, 4H), 3,67–3,86 (м, 20H), 8,80 (ушир. с, 3H).

^{13}C ЯМР (151 МГц, CDCl_3 , 323K) δ 21,53 (C_{11} , C_{12} , C_{24} , C_{25}), 26,08 (C_{10} , C_{13} , C_{23} , C_{26}), 67,12 (C_3 , C_7 , C_{16} , C_{20}), 70,76 (C_4 , C_6 , C_{17} , C_{19}), 79,00 (C_1 , C_9 , C_{14} , C_{22}).

^{11}B ЯМР (64 МГц, CDCl_3 , 298K) δ -0,95.

^{19}F ЯМР (188 МГц, CDCl_3 , 298K) δ -151,46; -151,52; -155,48; -155,53.

ДСК/ТГА: $T_{5\%}=140^\circ\text{C}$

Химические сдвиги сигналов ^{13}C ЯМР стереоизомеров ДЦГ18К6 и их комплексов, синтезированных и изученных в настоящей работе, суммированы в таблице 11.

Таблица 11 – Химические сдвиги сигналов в ^{13}C ЯМР-спектрах стереоизомеров ДЦГ18К6 и их комплексов (δ , м.д.)

Соединение	Положение атома углерода				
	C ₁₁ , C ₁₂ , C ₂₄ , C ₂₅	C ₁₀ , C ₁₃ , C ₂₃ , C ₂₆	C ₃ , C ₇ , C ₁₆ , C ₂₀	C ₄ , C ₆ , C ₁₇ , C ₁₉	C ₁ , C ₉ , C ₁₄ , C ₂₂
<i>Цис-син-цис</i> -ДЦГ18К6	21,98	27,46	67,91	71,11	77,42
<i>Цис-анти-цис</i> -ДЦГ18К6	22,01	27,59	67,85	70,50	77,51
<i>Цис-син-цис</i> - ДЦГ18К6·CaCl ₂	21,44	25,70	65,57	70,71	78,37
<i>Цис-анти-цис</i> -ДЦГ18К6·CaCl ₂	21,41	25,69	65,75	70,66	78,68
<i>Цис-син-цис</i> - ДЦГ18К6·SrCl ₂	21,01-21,10	25,41	66,14	70,51	78,89-78,94
<i>Цис-анти-цис</i> -ДЦГ18К6·SrCl ₂	21,04-21,13	25,30	65,91-66,01	70,39	78,84-78,89
<i>Цис-син-цис</i> -ДЦГ18К6·Sr(NTf ₂) ₂ *	21,29	26,26	67,03	70,69	79,59
<i>Цис-анти-цис</i> -ДЦГ18К6·Sr(NTf ₂) ₂	21,30	25,62	66,11	70,67	79,07
<i>Цис-син-цис</i> - ДЦГ18К6·BaCl ₂	21,12	26,14	67,27	69,67	77,68
<i>Цис-анти-цис</i> - ДЦГ18К6·BaCl ₂	21,25	26,15	66,70	69,66	77,11
<i>Цис-анти-цис</i> - ДЦГ18К6·H ₃ O·BF ₄	21,53	26,08	67,12	70,76	79,00

* Сигнал C¹³ от CF₃-группы зарегистрирован при 119,72 и 119,79 м.д. для комплексов с *цис-син-цис*- и *цис-анти-цис*-изомерами ДЦГ18К6, соответственно. Положения атомов углерода показаны на структурной формуле ДЦГ18К6 (страница 78)

2.5. Подготовка образцов для ЭПР-спектроскопии

Исследуемые образцы взвешивали на аналитических весах АДВ-200 или Voyager, ОНАУС. Далее их помещали в ЭПР ампулы, изготовленные из стекла «Луч» или СК-4Б, и вакуумировали до давления остаточных газов $\sim 0,13$ Па с помощью форвакуумного и диффузионного масляного насоса, которое контролировали вакуумметрами ВИТ-2 и ВТ-2А с термопарным манометрическим преобразователем ПМТ-2 и ионизационным преобразователем ПМИ-2. В ходе вакуумирования твёрдые краун-эфиры (18К6, ДЦГ18К6, ДтБЦГ18К6) для лучшей дегазации нагревали до температуры плавления, жидкие образцы (12К4, растворы КЭ в воде, фреонах, октаноле) подвергали 3-5 циклам «заморозка-вакуумирование-плавление», макроциклические комплексы откачивались при комнатной температуре. После достижения требуемого давления остаточных газов ампулы запаивали.

2.6. Облучение и дозиметрия

Облучение проводили на γ -установках Co^{60} К-300000 и К-120000 (НИФХИ им. Л.Я. Карпова) и в лаборатории химии высоких энергий, кафедры электрохимии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, используя рентгеновскую трубку 5-БХВ-6 с вольфрамовым анодом (эффективная энергия фотонов ~ 20 кэВ). Образцы облучали в сосуде Дьюара с жидким азотом (температура составляла 77 К). Мощность дозы γ -излучения (Co^{60}), определённая методом ферро-сульфатной дозиметрии, составляла 2 и 20 Гр/с в зависимости от типа использованной γ -установки. В случае рентгеновского излучения поглощённую дозу рассчитывали, используя данные ферро-сульфатной дозиметрии и коэффициенты пересчета (К), которые учитывают массовые коэффициенты поглощения энергии (μ_{en}/ρ) при энергии фотонов 20 кэВ:

$$D = D_{\text{ФСДС}} K,$$

$$K = \Sigma \omega (\mu_{\text{en}}/\rho)_{\text{обр}} / (\mu_{\text{en}}/\rho)_{\text{ФСДС}},$$

где D представляет собой дозу, поглощённую образцом, $D_{\text{ФСДС}}$ – дозу, поглощённую ферро-сульфатной дозиметрической системой; $\Sigma \omega (\mu_{\text{en}}/\rho)_{\text{обр}}$ – суммарный массовый коэффициент поглощения для образца; ω – массовую долю элементов в облучаемом соединении; $(\mu_{\text{en}}/\rho)_{\text{ФСДС}} = 0,6245$ представляет собой массовый коэффициент поглощения для ферро-сульфатной дозиметрической системы [190].

Расчёт суммарных массовых коэффициентов поглощения образцов ($\Sigma\omega(\mu_{\text{en}}/\rho)_{\text{обр.}}$) проводили, исходя из массовых коэффициентов поглощения (Таблица 12) и массовых долей (Таблица 13) элементов, входящих в состав исследованных макроциклических соединений. Полученные значения суммарных массовых коэффициентов поглощения ($\Sigma\omega(\mu_{\text{en}}/\rho)_{\text{обр.}}$) и коэффициентов пересчета приведены в Таблице 13.

Таблица 12 – Массовые коэффициенты поглощения энергии элементов, входящих в состав макроциклических соединений для энергии фотонов 20 кэВ (таблица 3 в работе [190])

H	C	O	Cl	Br	I	N	F	B	P	Mg	Ca	Y	Sr	Ba
0,01355	0,2238	0,6179	7,227	35,02	23,63	0,3867	0,8796	0,1084	4,939	2,432	12,2	36,20	36,02	27,30

Таблица 13 – Массовые доли элементов (ω), суммарные массовые коэффициенты поглощения ($\Sigma\omega(\mu_{en}/\rho)$) и коэффициенты пересчета поглощенной дозы (K) в исследованных соединениях

	ММ	ω							$\Sigma\omega(\mu_{en}/\rho)$	K
		H	C	O	N	Cl	F	Me ²⁺		
18-краун-6	264,3	0,545	0,091	0,364	—	—	—	—	0,348	0,557
18-краун-6·MgCl ₂ ·6H ₂ O	359,5	0,077	0,308	0,411	—	0,152	—	0,052	1,549	2,48
18-краун-6·CaCl ₂	375,3	0,064	0,384	0,256	—	0,189	—	0,107	2,916	4,67
18-краун-6·SrCl ₂	422,8	0,057	0,341	0,227	—	0,168	—	0,207	8,888	14,24
18-краун-6·SrBr ₂ ·0,5H ₂ O ¹	511,7	0,048	0,277	0,200	—	—	—	0,168	16,989	27,20
18-краун-6·SrI ₂ ·0,5H ₂ O ²	605,7	0,041	0,234	0,169	—	—	—	0,143	15,067	24,13
18-краун-6·BaCl ₂ ·2H ₂ O	472,6	0,054	0,279	0,248	—	0,154	—	0,265	8,565	13,73
18-краун-6·Sr(BF ₄) ₂ ³	525,5	0,046	0,274	0,182	—		0,289	0,167	6,449	10,33
18-краун-6·Sr(PF ₆) ₂ ⁴	641,9	0,037	0,224	0,150	—	—	0,355	0,137	5,874	9,41

18-краун-6·YCl ₃ ·4,25H ₂ O	536,14	0,071	0,155	0,353	—	0,229	—	0,192	8,859	14,19
ДЦГ18К6	372,5	0,097	0,645	0,258	—	—	—	—	0,305	0,489
ДЦГ18К6·CaCl ₂	483,1	0,07	0,50	0,20	—	0,15	—	0,08	2,296	3,68
ДЦГ18К6·SrCl ₂	530,6	0,07	0,45	0,18	—	0,13	—	0,17	7,284	11,66
ДЦГ18К6·BaCl ₂	580,3	0,06	0,41	0,17	—	0,12	—	0,24	7,624	12,21
ДЦГ18К6·H ₃ O·BF ₄ ⁵	478,3	0,082	0,502	0,234	—	—	0,160	—	0,401	0,64
ДЦГ18К6·Ca(NO ₃) ₂	536,6	0,067	0,448	0,358	0,052	—	—	0,075	1,258	2,01
ДЦГ18К6·Sr(NO ₃) ₂	584,1	0,06	0,41	0,33	0,05	—	—	0,15	5,720	9,16
ДЦГ18К6·Ba(NO ₃) ₂	633,8	0,057	0,379	0,303	0,044	—	—	0,217	6,214	9,95

где Me²⁺ представляет собой массовую долю катиона металла в соответствующем комплексе.

¹ω_{Br}=0,307; ²ω_I=0,413; ³ω_B=0,042; ⁴ω_P=0,097; ⁵ω_B=0,022

Электронные доли макроцикла, аниона и катиона в исследованных макроциклических комплексах приведены в таблице 14.

Таблица 14 – Электронные доли компонентов в макроциклических комплексах

Соединение	Формула	$\epsilon_{\text{кэ}}$	$\epsilon_{\text{анион}}$	$\epsilon_{\text{катион}}$
18-краун-6·MgCl ₂ ·6H ₂ O ¹	C ₁₂ H ₂₄ O ₆ ·MgCl ₂ ·6H ₂ O	0,57	0,14	0,05
18-краун-6·CaCl ₂	C ₁₂ H ₂₄ O ₆ ·CaCl ₂	0,73	0,17	0,10
18-краун-6·SrCl ₂	C ₁₂ H ₂₄ O ₆ ·SrCl ₂	0,67	0,16	0,17
18-краун-6·SrBr ₂ ·0,5H ₂ O ²	C ₁₂ H ₂₄ O ₆ ·SrBr ₂ ·0,5H ₂ O	0,56	0,27	0,15
18-краун-6·SrI ₂ ·0,5H ₂ O ³	C ₁₂ H ₂₄ O ₆ ·SrI ₂ ·0,5H ₂ O	0,49	0,36	0,13
18-краун-6·BaCl ₂ ·2H ₂ O ⁴	C ₁₂ H ₂₄ O ₆ ·BaCl ₂ ·2H ₂ O	0,567	0,134	0,22
18-краун-6·Sr(BF ₄) ₂	C ₁₂ H ₂₄ O ₆ ·Sr(BF ₄) ₂	0,545	0,311	0,144
18-краун-6·Sr(PF ₆) ₂	C ₁₂ H ₂₄ O ₆ ·Sr(PF ₆) ₂ /	0,450	0,431	0,119
18-краун-6·YCl ₃ ·4,25H ₂ O ⁵	C ₁₂ H ₂₄ O ₆ ·YCl ₃ ·4,25H ₂ O	0,52	0,18	0,15
ДЦГ18К6·CaCl ₂	C ₂₀ H ₃₆ O ₆ ·CaCl ₂	0,791	0,132	0,077
ДЦГ18К6·SrCl ₂	C ₂₀ H ₃₆ O ₆ ·SrCl ₂	0,739	0,123	0,138
ДЦГ18К6·BaCl ₂	C ₂₀ H ₃₆ O ₆ ·BaCl ₂	0,694	0,116	0,190
ДЦГ18К6·H ₃ O·BF ₄	C ₂₀ H ₃₆ O ₆ ·H ₃ O·BF ₄	0,797	0,160	0,043
ДЦГ18К6·Ca(NO ₃) ₂	C ₂₀ H ₃₆ O ₆ ·Ca(NO ₃) ₂	0,713	0,217	0,070
ДЦГ18К6·Sr(NO ₃) ₂	C ₂₀ H ₃₆ O ₆ ·Sr(NO ₃) ₂	0,670	0,204	0,126
ДЦГ18К6·Ba(NO ₃) ₂	C ₂₀ H ₃₆ O ₆ ·Ba(NO ₃) ₂	0,634	0,192	0,174

¹ $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 0,24$; ² $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 0,02$; ³ $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 0,02$; ⁴ $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 0,079$; ⁵ $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 0,15$

2.7 Определение g-факторов анализируемых сигналов

Величины g-факторов сигналов в экспериментальных спектрах ЭПР определяли, сопоставляя с эталонными сигналами Mn²⁺ и ДФПГ. В первом варианте, в качестве

эталонных сигналов выбирали 3 и 4 компоненты спектра Mn^{2+} в порошке MgO . Значения g -факторов данных компонентов (g_3 и g_4) определяли по сигналу ДФПГ (рисунок 15).

Из уравнения электронного парамагнитного резонанса:

$$g_x \beta H_x = g_{\text{обр}} \beta H_{\text{обр}} = g_{\text{ДФПГ}} \beta H_{\text{ДФПГ}} = h\nu$$

где $H_{\text{обр}}$, $H_{\text{ДФПГ}}$ и H_x – значение магнитного поля в области измерения g -факторов экспериментального сигнала, сигналов ДФПГ и Mn^{2+} , соответственно,

h – постоянная Планка,

ν – резонансная частота,

β – магнетон Бора,

$g_{\text{обр}}$, $g_{\text{ДФПГ}}$ - g -фактор анализируемого сигнала, сигналов ДФПГ и Mn^{2+} , соответственно.

Тогда $g_{\text{обр}} = g_3(1 + a)/(a \cdot g_3/g_4 + 1)$,

где $a = (H_3 - H_{\text{обр}})/(H_{\text{обр}} - H_4)$ и подстрочные индексы 3 и 4 соответствуют третьей и четвёртой компонентам Mn^{2+} , соответственно.

Во втором варианте, расчёт проводили с помощью формулы:

$$g_{\text{обр}} = (g_{\text{ДФПГ}} \cdot H_{\text{обр}}) / H_{\text{ДФПГ}},$$

используя абсолютные значения полей магнитного поля соответствующих сигналов ЭПР.

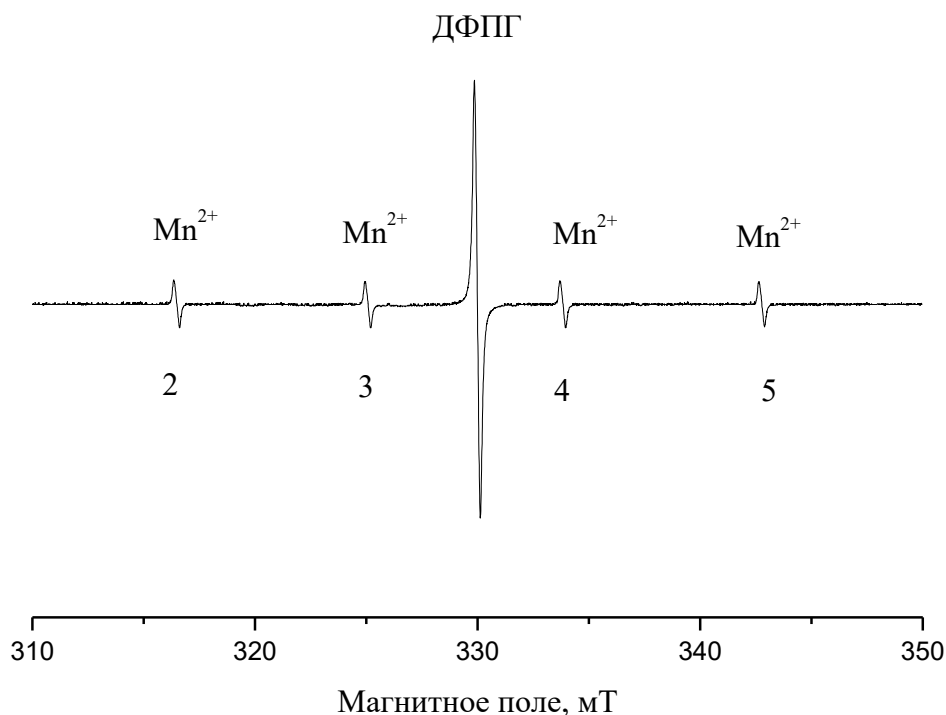


Рисунок 15 – Спектры ЭПР образцов ДФПГ и Mn^{2+}

2.8 Определение концентрации парамагнитных центров в облучённых образцах и радиационно-химических выходов

Промежуточные парамагнитные продукты радиолиза, стабилизированные в облучённых при 77К системах, регистрировали на радиоспектрометре СПИН (Санкт-Петербург) X-диапазона с высокочастотной модуляцией 100 кГц в температурном диапазоне 77-298 К. Температуру облучённых образцов в диапазоне от 110 до 220 К поддерживали с помощью системы криостатирования с использованием паров жидкого азота. Нагрев образцов в температурном диапазоне 298-420 К проводили в термостатируемой печи с электрическим нагревом.

Абсолютные значения концентрации парамагнитных частиц, стабилизированных в облучённом образце, $R_{обр}$ рассчитывали по формуле:

$$R_{обр} = N_{обр}/g_{обр}, \text{ част/Г},$$

где $N_{обр}$ представляет собой количество парамагнитных центров в образце, $g_{обр}$ — навеска образца.

$N_{обр}$ определяли, сравнивая площади сигналов ЭПР образца и стабильного эталона:

$$N_{обр} = (S_{обр}/S_{эт}) \cdot (K_{ус.эт.}/K_{ус.обр}) N_{эт},$$

где $S_{обр}$ и $S_{эт}$ представляют собой площади сигналов ЭПР образца и эталона, у. е.; $N_{обр}$ и $N_{эт}$ представляют собой количество парамагнитных центров в образце и эталоне; и $K_{ус.обр}$ и $K_{ус.эт}$ представляют собой коэффициенты усиления спектров ЭПР образца и эталона. Площади спектров определяли двойным интегрированием первой производной сигнала поглощения ЭПР. В качестве стандартного эталона использовали кристалл искусственного корунда (рубина), жёстко закреплённый в резонаторе радиоспектрометра. Эталон калибровали по монокристаллу $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ или $CuSO_4 \cdot 5H_2O$:

$$N_{эт.} = (S_{эт.}/S_{Cu}) \cdot (K_{ус.Cu.}/K_{ус.эт.}) N_{Cu},$$

где N_{Cu} представляет собой количество парамагнитных центров (Cu^{2+}) в монокристалле соли меди,

$K_{ус.Cu.}$ представляет собой коэффициент усиления спектра ЭПР Cu^{2+} , и

S_{Cu} представляет собой площадь сигнала ЭПР Cu^{2+} .

Количество парамагнитных центров Cu^{2+} в монокристалле определяли по формуле:

$$N_{Cu} = (g/M)N_A,$$

где g представляет собой массу монокристалла,

M представляет собой молекулярную массу соли меди ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), и

N_A представляет собой число Авогадро.

Значение радиационно-химических выходов радикалов (G_R), стабилизированных в облученном образце, рассчитывали по формуле:

$$G_R = R_{\text{обр}} / (D \cdot 6,24 \cdot 10^{16}),$$

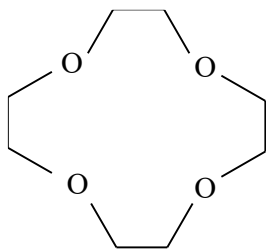
где D представляет собой поглощённую дозу в кГр.

Относительные концентрации радикалов определяли двойным интегрированием экспериментальных спектров, предварительно нормированных по 2 и 5 компонентам стандарта Mn^{2+} . Относительная погрешность измерения концентрации радикальных промежуточных продуктов, стабилизированных в облученных комплексах, находилась в пределах 10%.

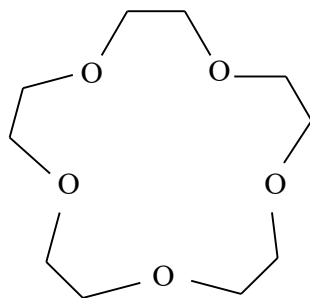
3. МЕХАНИЗМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАДИОЛИЗА КРАУН-ЭФИРОВ

3.1 Радиационно-химические превращения незамещенных краун-эфиров

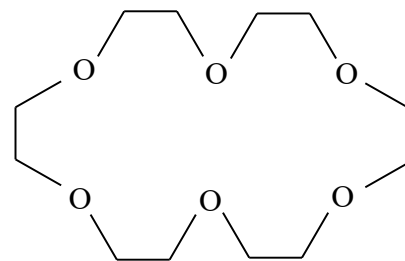
Информация о структуре промежуточных радикальных продуктов радиолиза макроциклических полиэфиров, механизме их образования и последующих радиационно-химических превращений является ключевой для понимания специфики процессов, протекающих в многокомпонентных краун-содержащих системах под действием ионизирующего излучения. В качестве модельных объектов исследования, позволяющих получить такие экспериментальные данные, были выбраны незамещённые краун-эфиры – 12-краун-4, 15-краун-5 и 18-краун-6. Молекулы этих соединений содержат идентичные элементарные этиленоксидные ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) звенья и отличаются только их числом. Температуры плавления 12К4, 15К5 и 18К6 составляют $14,9^\circ\text{C}$ [25], $-36,4^\circ\text{C}$ [25] и $34,6^\circ\text{C}$ [25], что при проведении низкотемпературных экспериментов (77 К и выше) позволяет варьировать условия размораживания матрицы макроцикла и, посредством этого, контролировать пост-радиационные превращения промежуточных продуктов. В итоге, такой подход обеспечивает корректность и достоверность идентификации радикальных продуктов радиолиза полиэфирного кольца – основного структурного элемента КЭ. Формулы макроциклов 12К4, 15К5 и 18К6 показаны ниже.



12-краун-4



15-краун-5



18-краун-6

Особенности механизма низкотемпературного радиолиза незамещенных макроциклов будут рассмотрены на примере 12-краун-4 [113]. Экспериментальные данные, полученные при изучении радиационно-химических превращений 15-краун-5 и 18-краун-6 [180], приведены в Приложении, на рисунках П30 - П32.

Спектр ЭПР 12К4, γ -облученного при 77 К дозой (D) 5 кГр, представлял собой широкий ($\Delta B = 4,1$ мТл), плохо разрешенный синглет (рисунок 16, сплошная линия) [113].

С ростом поглощенной дозы наблюдалось изменение центральной части спектра, общая ширина сигнала при этом оставалась постоянной (рисунок 16, пунктирная линия).

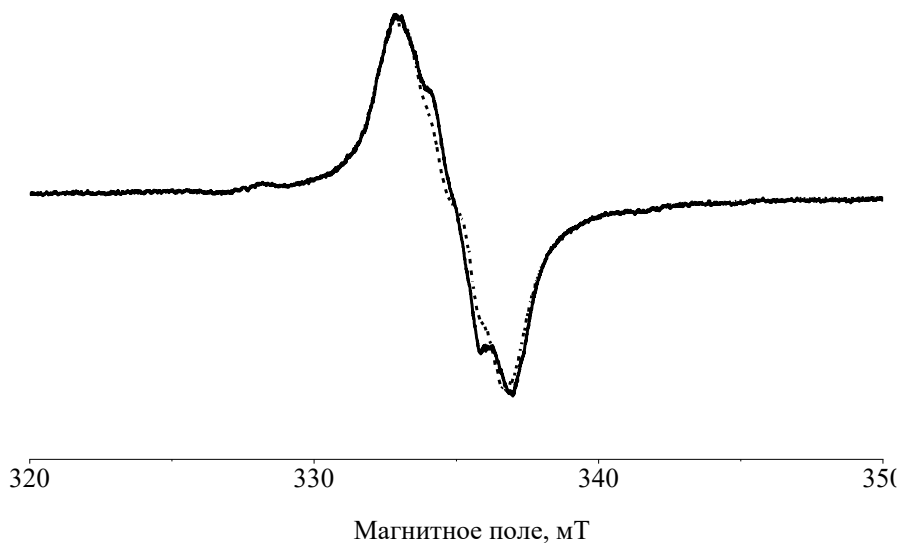


Рисунок 16 – Спектры ЭПР 12К4, γ -облученного при 77 К: сплошная линия $D=5$ кГр, черный пунктир $D=22,5$ кГр

Обнаруженный спектроскопический эффект не связан с «насыщением» сигнала стабилизированных электронов ($e_{\text{стаб.}}^-$) при увеличении поглощенной дозы, поскольку окраска образцов непосредственно после облучения отсутствует и спектр ЭПР не чувствителен к воздействию на облученный КЭ света в видимом, УФ- и ИК-диапазоне. Другими словами, превращения, иллюстрируемые рисунком 16, не связаны с поведением $e_{\text{стаб.}}^-$. Следует также отметить, что в случае исследованных ранее стеклообразных замороженных матриц простых эфиров [191], которые можно рассматривать в качестве линейных аналогов незамещенных краун-эфиров, спектр ЭПР стабилизированного электрона представляет собой существенно более узкий синглет с $\Delta B=0,42$ мТл и максимумом поглощения в инфракрасной области.

Повышение температуры облученного образца 12К4 выше 140 К инициировало стадию пост-радиационных превращений радикальных продуктов, что привело к необратимому изменению спектра (рисунок 17а,б). При этом амплитуда сигнала (т.е. расстояние между максимумом и минимумом первой производной) практически не изменилась. Разностный спектр, полученный вычитанием спектров до и после выдержки при 148 К (время разогрева образца - 38 мин), представлял собой "триплет" с

наблюдаемым расщеплением линий $\sim 1,8$ мТл и $g=2,0027$ (рисунок 17в, оранжевая линия). Это позволило заключить, что спектр облученного 12-краун-4 представляет собой суперпозицию нескольких сигналов, одним из которых является показанный на рисунке 17в «триплет» [113]. При температуре образца, превышающей 140 К, интенсивность «триплета» снижается вследствие гибели соответствующих парамагнитных частиц. Дальнейшее увеличение температуры облученного 12К4 выше 190 К вызвало необратимое превращение экспериментального спектра в дублет с расщеплением $\sim 2,0$ мТл и $g=2,0035$, вид которого не менялся до момента исчезновения радикалов (рисунок 17г), вызванного плавлением образца.

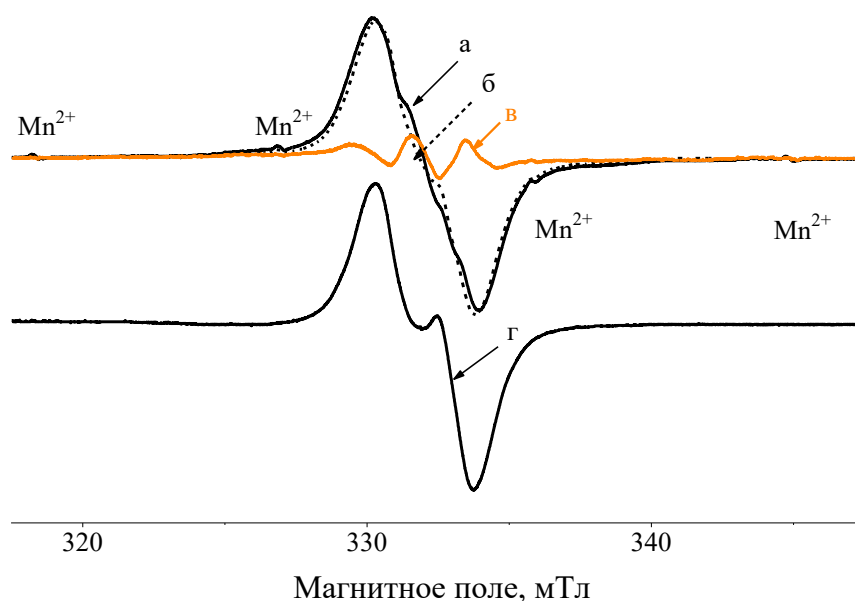
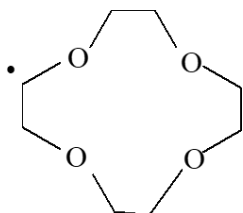


Рисунок 17 – Изменение спектра ЭПР γ -облученного при 77 К 12К4 ($D=10$ кГр) в результате пост-радиационного разогрева образца: а) исходный спектр, $T_{\text{рег}}=77$ К; б) после разогрева при 148 К в течение 2280 сек (пунктирная линия); в) разностный спектр (оранжевая линия, (а) – (б)); г) после разогрева при 190 К в течение 240 сек. Все спектры были записаны при 77 К

Исходя из изложенного выше, в γ -облученном 12-краун-4 присутствуют, по меньшей мере, два основных парамагнитных продукта, которым соответствуют «триплетный» сигнал с наблюдаемым расщеплением 1,8 мТл ($g = 2,0027$) и дублет с расщеплением $\sim 2,0$ мТл ($g = 2,0035$). Триплет относится к С-центрированным макроциклическим радикалам:



или



Спектры ЭПР с близкими параметрами сверхтонкой структуры (СТС) и g-фактором были ранее приписаны парамагнитным центрам, образовавшимся в результате отрыва Н-атома от $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ звена линейных аналогов незамещенных КЭ - 1,2-диметоксиэтана $\text{CH}_3-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ [192] и полиэтиленоксида $-\text{CH}_2-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ [193]. В процитированных работах [192, 193] сообщались следующие константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ): $a(\text{H}_\alpha)=1,62$ мТл, $a(\text{H}_{\beta 1})=2,5$ мТл, $a(\text{H}_{\beta 2})=0,35$ мТл для диметоксиэтана и $a(\text{H}_\alpha)=1,6$ мТл, $a(\text{H}_{\beta 1})=2,0$ мТл и $a(\text{H}_{\beta 2})=0,4$ мТл для полиэтиленоксида, соответственно.

На первый взгляд, триплетный сигнал, приведенный на рисунке 17в, также можно было бы отнести к концевым радикалам $\text{RO}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$. Однако, такая интерпретация исключается как по спектроскопическим соображениям, так и с позиций современных представлений о механизмах твердофазных радиационно-химических процессов [113]. Действительно, сигналы радикалов типа $\text{RO}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ представляют собой характерные анизотропные триплеты, в которых центральная компонента (отвечающая $M_I = 0$) более узкая, по сравнению с низкопольной и высокопольной компонентами, а ее относительная амплитуда превышает величину 1:2:1, ожидаемую для биномиального соотношения интенсивностей линий. В разностном спектре, представленном на рисунке 17в, напротив, относительная амплитуда центральной компоненты ниже «биномиальной». Анализ формы триплета показывает, что его спектроскопические параметры обусловлены взаимодействием неспаренного электрона с двумя не вполне эквивалентными β -протонами, имеющими, как и в случае радикальных продуктов радиолитического разложения диметоксиэтана и полиэтиленоксида, близкие, но не равные константы СТВ [192, 193]. Так, данный сигнал удовлетворительно описывается изотропным моделированием при использовании следующих констант СТВ - $a(\text{H}_\alpha)=1,6$ мТл, $a(\text{H}_{\beta 1})=2,0$ мТл и $a(\text{H}_{\beta 2})=0,4$ мТл [113]. Правильность предложенного в настоящей диссертационной работе отнесения триплета макроциклическим радикалам впоследствии была подтверждена в работе [115], в которой указанные частицы были получены при фотолизе 12К4, 15К5, 18К6, ДЦГ18К6 и 1,4-

диоксана. Особенности эксперимента [115] детально обсуждены в обзоре литературы (подраздел 1.3.1).

Известно, что весьма информативным инструментом исследования механизма образования и радиационно-химических превращений промежуточных продуктов радиолиза органических соединений является так называемый метод "фреоновых матриц" [194]. Он позволяет стабилизировать первичные катион-радикалы исследуемого вещества в электроноакцепторной матрице, исследовать их структуру и реакционную способность при варьировании температуры облученного образца или исходной концентрации растворенного вещества. Суть метода описывается следующей последовательностью реакций на примере фреона-11 (CFCl_3) [91, 195]:



где RH и $\text{RH}^{+\bullet}$ представляют собой нейтральную молекулу растворенного вещества и катион-радикал, соответственно.

При облучении замороженных растворов краун-эфиров во фреонах следует ожидать, что вследствие существенной разницы в потенциалах ионизации фреона (11,9 эВ [194]) и макроцикла (<10 эВ [146]) реакция 3.2 будет протекать очень эффективно. Фреон-11 характеризуется низкой диффузионной подвижностью растворенного вещества и стабилизированные катион-радикалы в данной матрице, как правило, устойчивы в температурном диапазоне от 77 до 150 К. Использование другого фреона, фреона-113 ($\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$), дает возможность осуществить депротонирование катион-радикала, протекающее при $T > 100$ К и ведущее к образованию нейтральных радикалов:



Таким образом, меняя природу фреоновой матрицы (фреон-11 или фреон-113), концентрацию растворенного макроцикла и температуру образца и используя ЭПР-спектроскопию, можно исследовать не только первичные катион-радикалы, но и радикальные продукты их превращений.

При анализе литературы была обнаружена единственная ссылка, в которой описывалось использование метода "фреоновых матриц" для изучения структуры и реакционной способности макроциклических катион-радикалов [100]. К сожалению, из-за плохого разрешения экспериментальных спектров ЭПР и, соответственно,

фактической невозможности их интерпретации предпринятая авторами [100] попытка не дала результатов (см. подраздел 1.3.1).

В настоящей диссертационной работе был исследован радиолиз замороженных растворов 12К4, 15К5 и 18К6 в фреоне-11 (CFC_3) и фреоне-113 ($\text{CFC}_2\text{CF}_2\text{Cl}$) [113]. Спектры ЭПР, зарегистрированные после γ -облучения (77К) образцов с концентрацией КЭ в диапазоне $C_{\text{КЭ}}=0,02-1,3$ мольн. %, оказались идентичными, представляли собой триплет с расщеплением 1,8 мТл и $g \approx g_e$ и иллюстрируются на примере замороженных растворов 12К4 во фреоне-113 (рисунок 18, а и б). Увеличение температуры образца от 77 К до 110 К не привело к заметным изменениям в спектре. Это, в сочетании с отсутствием влияния концентрации краун-эфира в матрице на вид экспериментальных спектров, позволило однозначно приписать триплет радикалам $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$, которые представляют собой продукт депротонирования макроциклических катион-радикалов ($\text{КЭ}^{+\bullet}$) в ходе реакции 3.4. Отсутствие сигнала первичного $\text{КЭ}^{+\bullet}$ (или $[-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]^{+\bullet}$) в спектрах ЭПР свидетельствует об образовании нейтральных макроциклических радикалов непосредственно в момент облучения даже при низких концентрациях растворенного вещества и, по-видимому, обусловлено нахождением макроцикла во фреоновых матрицах в виде нейтральных димеров. Логичным представляется заключить, что такой же канал депротонирования (реакция 3.4) реализуется при облучении краун-эфира в собственной матрице.

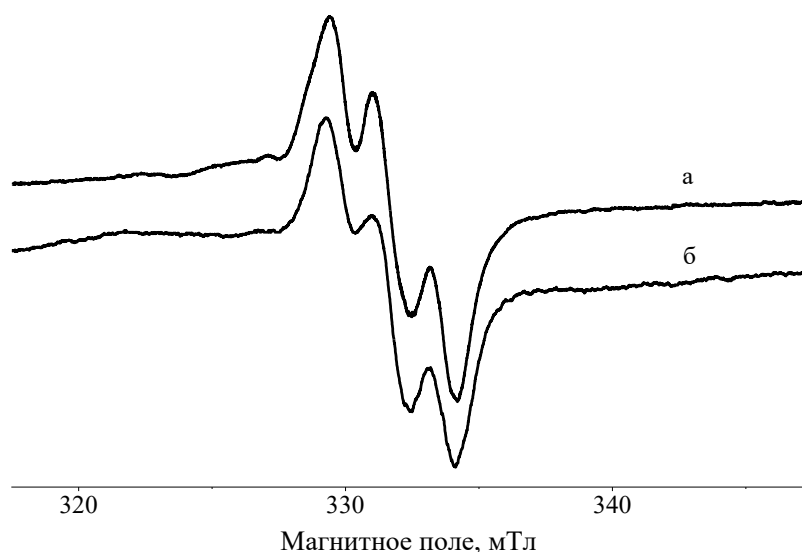


Рисунок 18 – Спектры ЭПР растворов 12К4 во фреоне-11 (а) и фреоне-113 (б), γ -облученных при 77 К, $T_{\text{рег}}=77$ К. Вид спектров не зависел от концентрации 12К4 в диапазоне $C_{12\text{К}4}=0,02-1,3$ мольн. %

Как было отмечено выше, при увеличении поглощенной дозы от 5 до 22,5 кГр в центральной части спектра ЭПР облученного 12К4 наблюдались изменения, показанные на рисунке 16. Исходя из полученных результатов, причиной обнаруженного эффекта является уширение линий сигнала вследствие усиления диполь-дипольного взаимодействия неспаренных спинов (стабилизированных парамагнитных центров) при росте их концентрации с увеличением поглощенной дозы. Для подтверждения данного вывода было проведено компьютерное моделирование спектров ЭПР с использованием следующих параметров СТС: $a(H_\alpha)=1,6$ мТл, $a(H_{\beta 1})=2,0$ мТл, $a(H_{\beta 2})=0,4$ мТл для сигнала 1 («триплета») и $a(H)=2,0$ мТл для сигнала 2 («дублета») [113]. Оказалось, что экспериментальные спектры, записанные для образцов, облученных различными поглощенными дозами, достаточно хорошо описываются суперпозицией сигналов триплета и дублета, доли которых в спектре примерно равны, причем изменение в центральной части спектра при больших дозах воспроизводилось увеличением ширины линий триплета на 10% (рисунок 19).

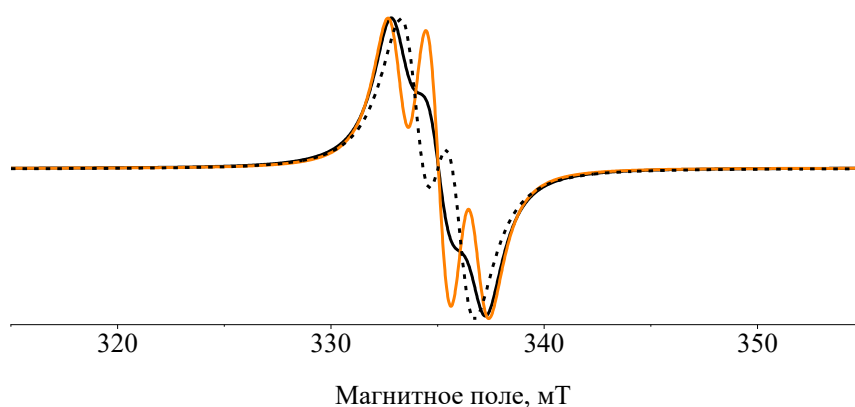


Рисунок 19 – Модельный спектр 12К4 (черная сплошная линия), полученный суперпозицией сигналов макроциклических $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ радикалов (триплет, оранжевая сплошная линия) и дублета (черный пунктир)

Второй тип обнаруженных в 12К4 частиц (радикалы, которым соответствует дублетный сигнал) могут образоваться непосредственно в момент облучения, либо являться продуктом вторичной реакции, протекающей при пост-радиационном разогреве

образцов от 77 до 190 К. Для выяснения механизма их образования были детально проанализированы кинетика гибели макроциклических радикалов при температурах 150 К и 170 К (рисунок 20) и изменения в спектрах, зарегистрированные в этом температурном диапазоне. Показанная на рисунке 20 зависимость хорошо согласуется с так называемой "ступенчатой" кинетикой гибели радикалов, характерной для радикальных реакций в твердой фазе и обусловленной кинетической неэквивалентностью реагирующих частиц [196]. Разностные спектры, полученные на каждом этапе разогрева образцов в указанном временном диапазоне, представляли собой триплеты, соответствующие $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ [113]. Иначе говоря, общее уменьшение концентрации парамагнитных продуктов радиолиза при пост-радиационном разогреве 12К4 было обусловлено гибелью макроциклических радикалов. И, наоборот, концентрация частиц, дающих дублетный сигнал, в ходе пост-радиационного отжига практически не изменялась. Кроме того, оказалось, что интенсивность дублетного сигнала в спектрах в ходе выдерживания облученного макроцикла при 190 К, т. е. когда $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ радикалы в образце практически полностью погибли, оставалась неизменной. Из этого следует, что частицы, которым соответствует дублет, стабильны при температуре пост-радиационного разогрева в диапазоне от 140 К до 190 К, не возникают во вторичных процессах с участием макроциклических радикалов, а образуются непосредственно в момент облучения 12-краун-4.

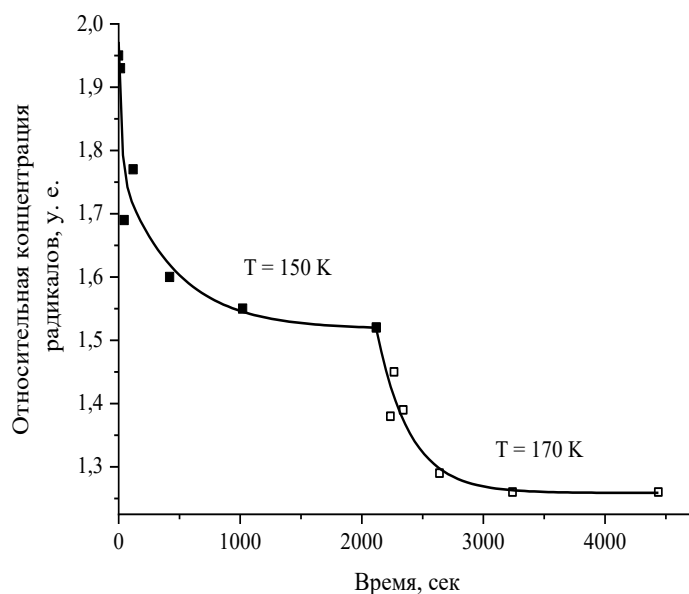
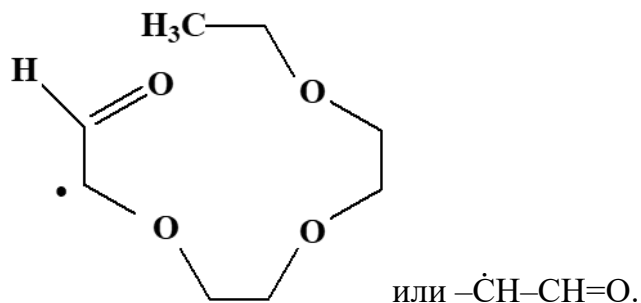


Рисунок 20 – Кинетика гибели стабилизированных в 12К4 радикалов при температурах 150 К (■) и 170 К (□)

Исходя из структуры макроцикла 12К4, парамагнитным продуктом, которому соответствует дублет в спектре ЭПР, является радикал раскрытия цикла [94, 113]:

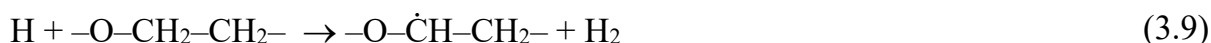
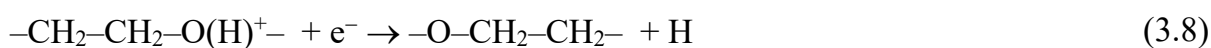
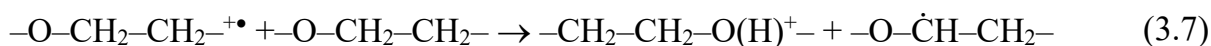
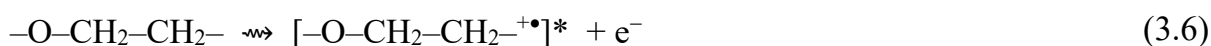


Он имеет псевдо-аллильную структуру со значительной делокализацией спиновой плотности на карбонильный кислород. Расщепление на альдегидном протоне данной ациклической частицы мало, поскольку он находится в нодальной плоскости по отношению к оси орбитали неспаренного электрона.

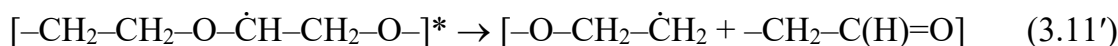
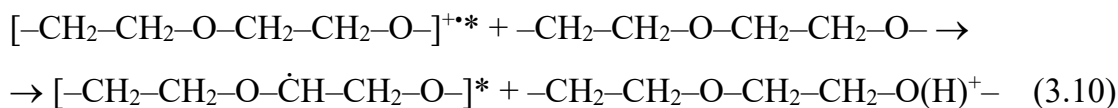
Отдельно следует остановиться на достаточно необычной селективной гибели радикалов $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ (рисунки 17 и 20) в ходе пост-радиационного разогрева облученного 12-краун-4 в температурном диапазоне от 150 К до 190 К при сохранении содержания в образце ациклических парамагнитных продуктов. Это свидетельствует о доминирующей роли «эстафетной» миграции радикального центра в механизме гибели макроциклических радикалов $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ в жесткой матрице 12-краун-4, тогда как рекомбинация радикалов раскрытия цикла ($-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{O}$) может протекать только в результате их физической диффузии на большие расстояния в условиях размягчения матрицы при $T \gg 190$ К [113]. Данная особенность, также характерная для пост-радиационных превращений облученных 15К5 и 18К6 (Приложение, рисунки П30-П32), позволила провести количественную оценку вклада ациклических $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{O}$ радикалов в общий состав продуктов радиолиза свободных КЭ (незамещенных и *цис*-изомеров ДЦГ18К6) и, как будет показано ниже, макроциклических комплексов с галогенсодержащими солями щелочноземельных металлов. Это важный методический аспект настоящей работы, поскольку разрыв макроцикла ведет к необратимой деструкции лиганда и, соответственно, необратимому ухудшению функциональных характеристик, прежде всего, экстракционной способности краун-содержащей системы.

Суммируя изложенное выше, основными парамагнитными продуктами радиолиза незамещенных КЭ (иными словами, полиэфирного кольца) являются макроциклические $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ и ациклические $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{O}$ радикалы, и механизм их образования

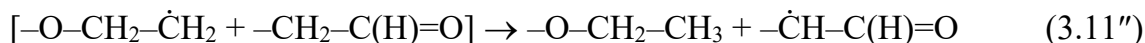
включает следующую последовательность реакций [113]. Ионизация молекулы краун-эфира ведет к образованию первичных макроциклических катион-радикалов в основном ($RH^{+\bullet}$) и возбужденном ($[RH^{+\bullet}]^*$) состояниях (реакции 3.5 и 3.6). Депротонирование катион-радикалов, находящихся в основном состоянии, дает макроциклические радикалы $-O-\dot{C}H-CH_2-$ и непарамагнитные макроциклические катионы RH_2^+ по реакции 3.7. Последующая нейтрализация RH_2^+ вторичными электронами (реакция 3.8) генерирует атомарный водород, который взаимодействует с нейтральным макроциклом, приводя к образованию радикалов $-O-\dot{C}H-CH_2-$ в ходе реакции 3.9.



Прекурсором ациклических $-\dot{C}H-CH=O$ радикалов являются макроциклические катион-радикалы $[RH^{+\bullet}]^*$ в возбужденном состоянии. Депротонирование последних приводит к образованию макроциклических радикалов (реакция 3.10), часть из которых обладает избытком энергии достаточным для разрыва полиэфирной связи (реакция 3.11').



При 77 К матрица незамещенного КЭ является достаточно жесткой, и в результате эффекта «клетки» [90] протекает перегруппировка 3.11'' с образованием более устойчивого радикала с отрывом H-атома в α -положении по отношению к альдегидной группе:

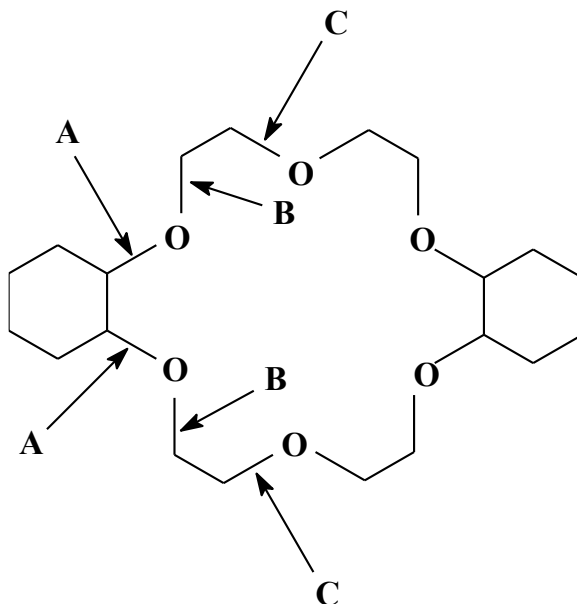


В приведенной выше последовательности реакций 3.10-3.11 $-O-CH_2-CH_2-$, $-O-CH_2-CH_2-^{+\bullet}$ и $-CH_2-CH_2-O(H)^+-$ представляют собой исходную нейтральную молекулу, первичный катион-радикал и макроциклический катион, соответственно.

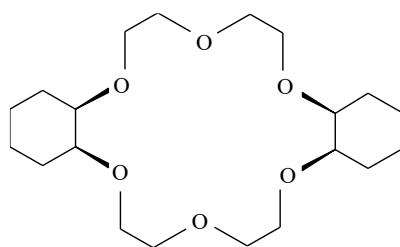
Следует отметить, что описанный механизм образования радикальных продуктов хорошо согласуется с результатами работ [85, 109], в которых были идентифицированы конечные продукты радиолиза КЭ с концевыми альдегидными группами.

3.2 Радиационно-химические превращения ДЦГ18К6

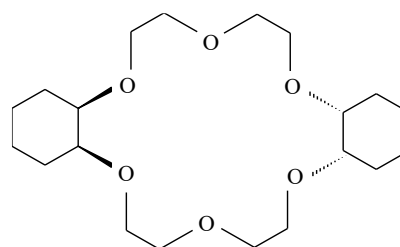
С радиационно-химической точки зрения, дициклогексанозамещенные КЭ, в частности, дициклогексано-18-краун-6 (ДЦГ18К6), представляют собой более сложные соединения по сравнению с незамещенными макроциклами. Введение в полиэфирное кольцо электронодонорных циклогексильных заместителей увеличивает основность связанных с ними атомов кислорода (структурная формула приведена ниже). Следствием этого является неэквивалентность С-О связей макроцикла. В частности, длина полиэфирной связи, отмеченной стрелками "А", согласно данным РСА [197] на 0,01-0,02 Å превышает длины остальных полиэфирных связей макроцикла [198, 199] (стрелки "В" и "С"). Последнее особенно важно, поскольку, как было показано выше (*раздел 3.1*), один из каналов радиолиза краун-эфиров связан с раскрытием цикла по С-О связи.



Кроме того, сами циклогексильные заместители могут подвергаться радиационно-химической деструкции с образованием специфических радикальных продуктов, пост-радиационные превращения которых будут вносить вклад в общий механизм процесса. Еще одним фактором, оценка влияния которого представляет несомненную значимость для развития современной радиационной химии краун-эфиров, является стереоизомерия полиэфирного кольца. В данной части диссертационной работы рассматриваются особенности радиолиза дициклогексанозамещенных КЭ на примере двух индивидуальных стереоизомеров – *цис-син-цис*- и *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6:



Цис-син-цис-ДЦГ18К6



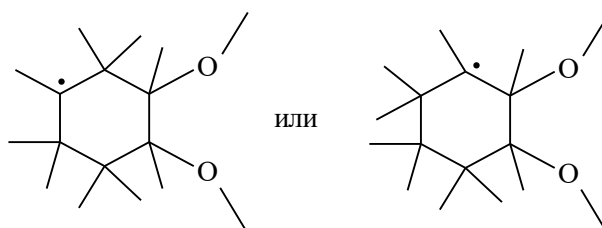
Цис-анти-цис-ДЦГ18К6

Цис-син-цис-ДЦГ18К6

Цис-син-цис-ДЦГ18К6 может находиться в аморфном и поликристаллическом состоянии в зависимости от скорости замораживания "расплава" при приготовлении образцов. Вид спектров ЭПР радикальных продуктов радиолиза макроцикла и, соответственно, механизм его радиационно-химических превращений от морфологии матрицы фактически не зависел. Вместе с тем, было обнаружено, что морфология образца влияла на температуру плавления. Так, поликристаллическая форма плавилась при 335 К (62°C) в полном соответствии с литературными данными [25], тогда как в случае аморфного (стеклообразного) образца температура плавления была ниже 273 К (<0°C). Данная особенность учитывалась при выборе температуры пост-радиационного селективного "отжига" радикалов.

Спектр поликристаллического *цис-син-цис*-изомера ДЦГ18К6, облученного при 77К, существенно отличался от спектров ЭПР незамещённых краун-эфиров [114]. Он представлял собой несимметричный, плохо разрешённый неэквидистантный мультиплет с расстоянием между крайними компонентами ~11,9 мТл (показаны стрелками (I) на рисунке 21а), который необратимо изменился при постепенном увеличении температуры образца в диапазоне 110-190 К [114]. Так, исчезновение крайних линий с $\Delta B \approx 11,8-12,0$ мТл и улучшение разрешения сверхтонкой структуры сопровождалось ростом относительной интенсивности центральной компоненты спектра (оранжевая сплошная линия на рисунке) и снижением общей концентрации парамагнитных центров в образце (рисунок 22). Разностный спектр, полученный вычитанием экспериментального сигнала ЭПР, записанного после прогрева образца (оранжевая линия), из исходного спектра (черная линия), оказался малоинформативен для однозначной интерпретации (он не показан на рисунке 21). Тем не менее, его общая ширина этого сигнала (11,8-12,0 мТл) и оцененное значение g-фактора, близкое к g_e , позволяют сделать его отнесение к С-

центрированному радикалу $-(\text{C}_6\text{H}_9)-$, образовавшимся из циклогексильных заместителей ДЦГ18К6:



Радикалы циклогексильного типа $-(\text{C}_6\text{H}_9)-$

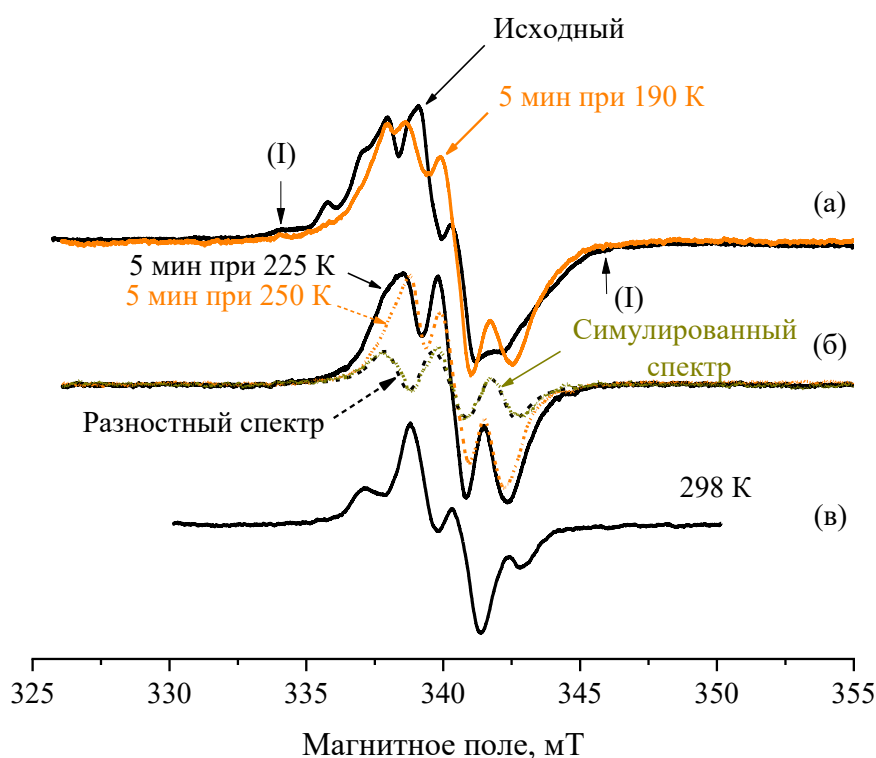


Рисунок 21 – Спектры ЭПР поликристаллического *цис-син-цис*-ДЦГ18К6, облучённого рентгеновским излучением при 77К и подвергнутого пост-радиационному разогреву. Время и температура разогрева приведены на рисунке. Поглощённая доза составляла 10 кГр. Разностный (рисунок (б), черный пунктир) и симулированный (рисунок (б), оливковая сплошная линия) спектры соответствуют сигналу макроциклических $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{O}-$ радикалов. Нижний спектр (рисунок (в), сплошная черная линия) соответствует сигналу радикалов $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{O}$

Правильность такой интерпретации была подтверждена результатами исследования пост-радиационных превращений комплексов ДЦГ18К6 с хлоридами щелочноземельных металлов [114], которые будут подробно обсуждены ниже (*раздел 5.1*). Другими словами, из анализа изменений спектров ЭПР, обнаруженных на этой стадии пост-радиационных превращений облученного ДЦГ18К6, следует, что одним из

промежуточных продуктов, присутствующем в составе продуктов радиолиза данного макроцикла непосредственно после облучения, являются радикалы циклогексильного типа ($-(\text{C}_6\text{H}_9)-$). Они стабильны в матрице ДЦГ18К6 при 77 К, но достаточно быстро гибнут при пост-радиационном разогреве при температуре, превышающей 110 К. Из анализа результатов, представленных на рисунках 21а и 22, следует, что их содержание в облученном образце не превышает 30-35% от исходной общей концентрации радикалов.

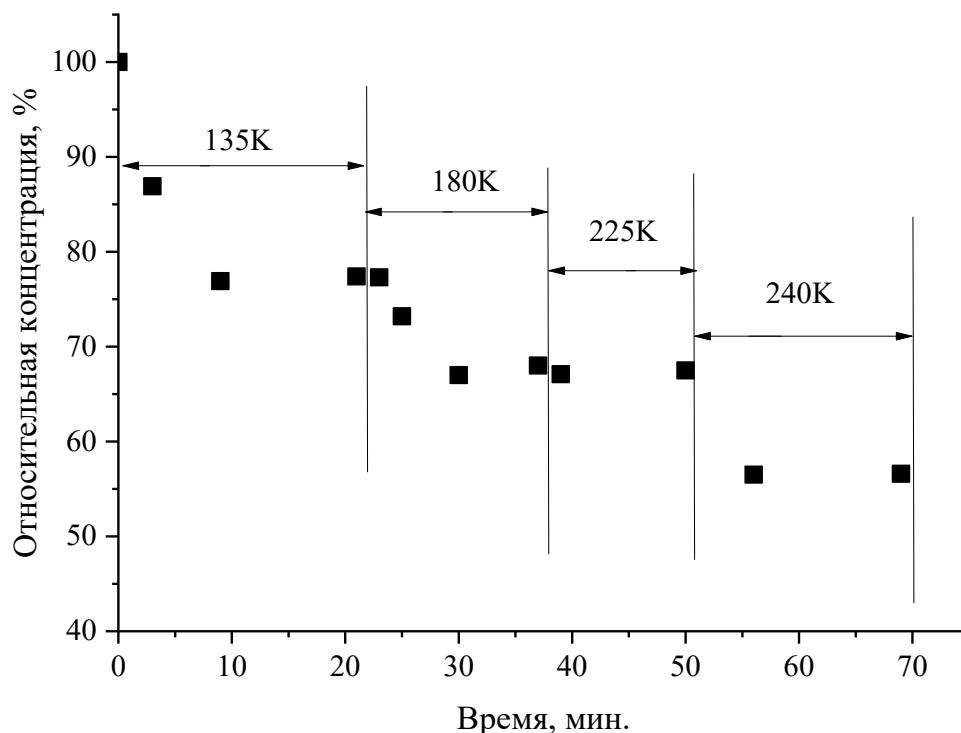


Рисунок 22 – Кинетика гибели радикалов в поликристаллическом *цис-син-цис*-ДЦГ18К6, облучённом при 77К. Температуры разогрева образца приведены на рисунке

Увеличение температуры образца в интервале от 225 К до 250 К привело к дальнейшим необратимым изменениям, показанным на рисунке 21б. В частности, при 225 К спектр ДЦГ18К6 представлял собой симметричный "триплет" с наблюдаемым расщеплением линий 1,4-1,5 мТл и соотношением интенсивности компонент 1:2:1 [114]. Линии триплета становились заметно уже при 250 К, что сопровождалось снижением относительной интенсивности центральной компоненты (соотношение интенсивностей линий становится близким к 1:1,5:1). Разностный спектр, полученный компьютерным вычитанием спектров "Т₂₂₅" – "Т₂₅₀", представлял собой "триплет" с наблюдаемым расщеплением 1,8 мТл и соотношением интенсивностей компонент примерно 1:2:1

(черный пик, рисунок 21б), который аналогичен сигналу макроциклических $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ радикалов, идентифицированных в ходе выполнения настоящей работы в облученных незамещенных КЭ и их замороженных растворах во фреонах, а также Шкробом с соавт. при изучении низкотемпературного фотолиза 15К5, 18К6 и ДЦГ18К6 [115]. Корректность такой интерпретации была подтверждена изотропной симуляцией спектра макроциклических радикалов (рисунок 21б, спектр оливкового цвета) с использованием следующих параметров СТС ($a(\text{H}_\alpha) = 1,6$ мТл, $a(\text{H}_{\beta 1}) = 2,2$ мТл и $a(\text{H}_{\beta 2}) = 0,4$ мТл). Разностный и модельный спектры, приведенные на рисунке 21б, хорошо согласуются между собой. Из результата, полученного в ходе разогрева образца в температурном диапазоне от 225 К до 250 К, следует, что на стадии пост-радиационных превращений *цис-син-цис*-ДЦГ18К6 доминирует гибель радикалов $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$. Таким образом, помимо радикалов циклогексильного типа в составе продуктов радиолиза ДЦГ18К6 были идентифицированы макроциклические радикалы.

Третьим типом парамагнитных центров, образующихся при низкотемпературном (77 К) радиолизе ДЦГ18К6, являются ациклические $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{O}$ радикалы. Дублет с наблюдаемым расщеплением $\sim 1,7$ мТл и $g \approx 2,0044$, соответствующий данным частицам, оказался основным в спектре ЭПР после выдерживания поликристаллического *цис-син-цис*-изомера при комнатной температуре (298 К) в течение > 20 мин. Как и в случае радиационно-химической деструкции незамещенных КЭ, относительная интенсивность линий сигнала $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{O}$ в спектрах, зарегистрированных в ходе пост-радиационного разогрева образцов в температурном диапазоне от 77 К до $T_{\text{комн}}$, остается постоянной, свидетельствуя, с одной стороны, о высокой стабильности радикалов раскрытия цикла в матрице ДЦГ18К6. С другой стороны, отсюда следует, что радикалы $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{O}$ образуются из первичных катион-радикалов на ранних стадиях радиолиза, присутствуют в образце непосредственно после облучения и не являются результатом протекания вторичных радикальных реакций. Соответственно, зарегистрированные изменения в спектрах ЭПР на этой стадии процесса связаны исключительно с гибелью макроциклических радикалов. Далее, после исчезновения всех $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ радикалов кривая гибели радикалов выходит на участок “плато” (рисунок 23). Как было показано **разделе 3.1**, высокая стабильность радикалов раскрытия цикла при температуре < 298 К дает возможность оценить вклад разрыва полиэфирной связи в общий механизм радиационно-химических превращений макроцикла. Согласно результатам,

приведенными на рисунке 23, относительное содержание $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{O}$ радикалов в исходном составе парамагнитных продуктов радиолиза *цис-син-цис*-изомера составляет ~ 27%. Исходя из этого и принимая внимание оцененное выше содержание радикалов циклогексильного типа, доля макроциклических $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ радикалов в исходном составе продуктов радиолиза составляет около 40%.

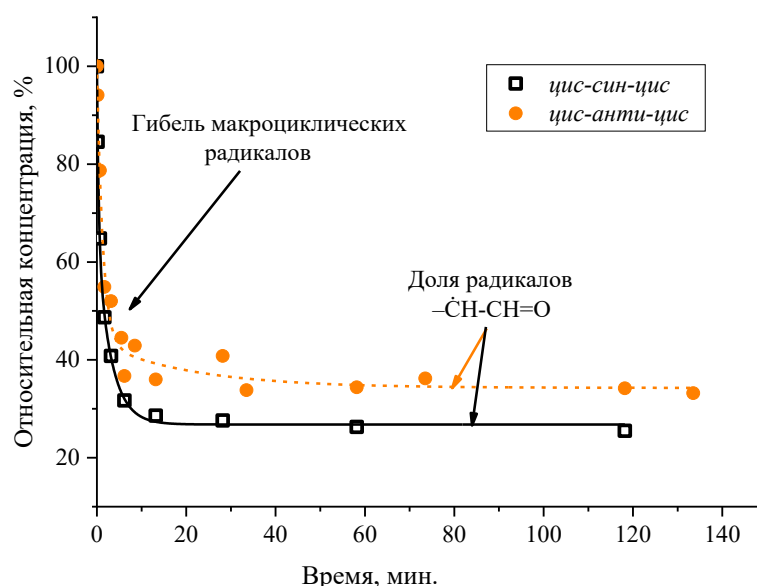


Рисунок 23 – Кинетика гибели радикальных продуктов радиолиза *цис-син-цис*- ($\square$) и *цис-анти-цис*- ($\bullet$) стереоизомеров ДЦГ18К6 при пост-радиационном разогреве облученных образцов в поликристаллическом состоянии. Температура разогрева составляла 298 К для *цис-син-цис*- и 313 К для *цис-анти-цис*-изомера

Цис-анти-цис-ДЦГ18К6

Наиболее информативные спектры продуктов радиолиза *цис-анти-цис*-изомера были получены при реализации следующей экспериментальной процедуры – облучение образца при 77 К, его последующий разогрев при 313 К и регистрация спектров ЭПР при 77 К [200]. Непосредственно после облучения ($T_{\text{обл}}=77$ К) спектр ЭПР *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6 представлял собой широкий, плохо разрешенный сигнал с g -фактором близким к g_e (рисунок 24а). Повышение температуры образца до 313 К во временном интервале от 4 до 10 мин дало спектры, представляющие собой суперпозицию сигналов $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ и $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{O}$ радикалов (рисунок 24б), причем увеличение времени разогрева приводило к снижению *относительного* содержания макроциклических радикалов. Об этом свидетельствует вид разностного спектра (оранжевый пунктир на рисунке 24б), полученного вычитанием экспериментальных сигналов, записанных при разных

времена выдержки, $\tau_4 \text{ мин} - \tau_{10} \text{ мин}$. Зарегистрированные необратимые изменения в спектрах ЭПР сопровождались снижением общей концентрации парамагнитных центров (рисунок 23). После 30 мин выдерживания образца при КТ спектр ЭПР представлял собой хорошо разрешенный дублет радикалов $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{O}$ с наблюдаемым расщеплением 1,6-1,7 мТл и $g=2,0044$. Его относительное содержание в общем составе промежуточных продуктов радиолитического распада *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6 составляло ~34% (рисунок 23).

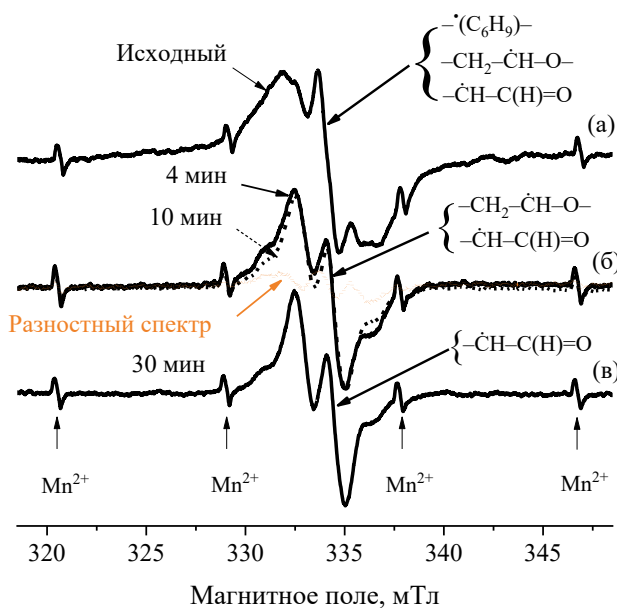
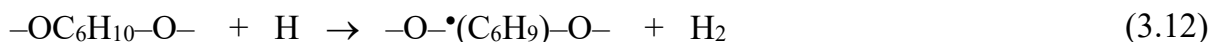
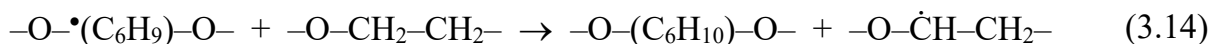
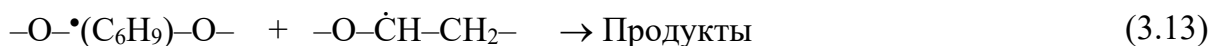


Рисунок 24 – Спектры ЭПР поликристаллического *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6, облученного при 77 К и подвергнутого пост-радиационному разогреву при 313 К. Времена разогрева приведены на рисунке. Разностный спектр (оранжевая линия) соответствует сигналу макроциклических $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{O}-$ радикалов. Нижний спектр на рисунке соответствует сигналу радикалов $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{O}$. Все спектры записаны при 77 К. Стрелки " Mn^{2+} " показывают положения 2-5 компонент марганцевого стандарта

Резюмируя изложенное выше, можно заключить: во-первых, при введении циклогексильных заместителей в полиэфирное кольцо 18-краун-6, помимо реакций 3.5-3.11, реализуется дополнительный канал радиационно-химических превращений, который связан с образованием радикалов циклогексильного типа $(-\text{O}-\dot{\text{C}}_6\text{H}_9-\text{O}-)$ во вторичных процессах, инициируемых Н-атомами (реакция 3.12):



Радикалы $-\text{O}-\dot{\text{C}}_6\text{H}_9-\text{O}-$ «исчезают» первыми на пост-радиационных стадиях (например, при прогреве облученного *цис-син-цис*-изомера при температуре, превышающей 110 К, в течение нескольких минут) в результате реакций 3.13 и 3.14:



На последующих стадиях радиационно-химических превращений происходит гибель радикалов $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ в реакции 3.15.

Во-вторых, ациклические $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{O}$ радикалы достаточно стабильны в матрице ДЦГ18К6 и исчезают при температуре образца, близкой к $T_{\text{пл}}$. И, третье – качественный состав радикальных продуктов не зависел от стереоизомерии КЭ, но она влияла на радиационную стойкость макроцикла - относительный выход радикалов раскрытия цикла оказался заметно выше в случае *цис-анти-цис*-изомера.

3.3 Радиационно-химические превращения ДтБЦГ18К6

С прикладной точки зрения, недостатком ДЦГ18К6 является его заметная растворимость в водных и азотнокислых растворах [31, 201-204], особенно в присутствии солей металлов [52]. Это приводит к переносу макроциклического лиганда из органической фазы в водную в случае экстракционных систем или к его вымыванию с поверхности пористого носителя/объема импрегната. Для предотвращения таких потерь было предложено гидрофобизировать дициклогексанозамещенные КЭ посредством введения разветвленных алкильных групп в циклогексильные кольца до стадии гидрирования дибензозамещенного прекурсора [205-210]. Одним из наиболее удачных примеров реализации данной стратегии является 4,4'(5')-ди-*трет*-бутилциклогексано-18-краун-6 (ДтБЦГ18К6), структурная формула которого КЭ представлена в Главе 1.1, на странице 24. ДтБЦГ18К6 обладает высокой селективностью и эффективностью связывания катионов стронция, характерной для ДЦГ18К6 и, в то же время, демонстрирует лучший гидрофобно-гидрофильный баланс. Исходя из этого, ДтБЦГ18К6 считается одним из наиболее перспективных макроциклов для селективного извлечения катионов стронция и широко используется для создания экстракционных [152] и сорбционных [211] систем в радиохимических и радиоаналитических областях [202].

Однако, несмотря на огромное число работ, посвященных тестированию экстракционной способности стронций-селективных систем на основе ДтБЦГ18К6 в условиях, моделирующих переработку высоко активных отходов [30, 212-214], механизм его радиационно-химических превращений как свободном состоянии, так и в составе

многокомпонентных систем фактически не изучен. Имеющиеся в доступе данные по радиационной химии ДтБЦГ18К6, как уже было отмечено в обзоре литературы (*раздел 1.3*), фактически относятся к оценке изменения экстракционной или сорбционной способности данного макроцикла под действием ИИ [148, 152, 153, 164]. Вместе с тем, особый интерес представляет информация о каналах образования радикальных продуктов радиолита ДтБЦГ18К6 и их радиационно-химических превращений, поскольку она позволяет оценить влияние электронодонорных алкильных заместителей в структуре макроциклической молекулы на механизм ее радиолита и устойчивость к радиолитическому разрыву полиэфирного кольца.

Спектр ЭПР ДтБЦГ18К6, облученного при 77 К дозами в диапазоне 5-50 кГр, представлял собой плохо разрешенный сигнал (рисунок 25а) с g-фактором, близким к g-фактору свободного электрона [215]. Образцы непосредственно после облучения имели светло-жёлтую окраску, которая не "отжигалась" под действием видимого света и при увеличении температуры образца до 185 К. Данная особенность, в сочетании с отсутствием каких-либо изменений в экспериментальном спектре, свидетельствовала об отсутствии стабилизированных электронов в составе парамагнитных продуктов радиолита.

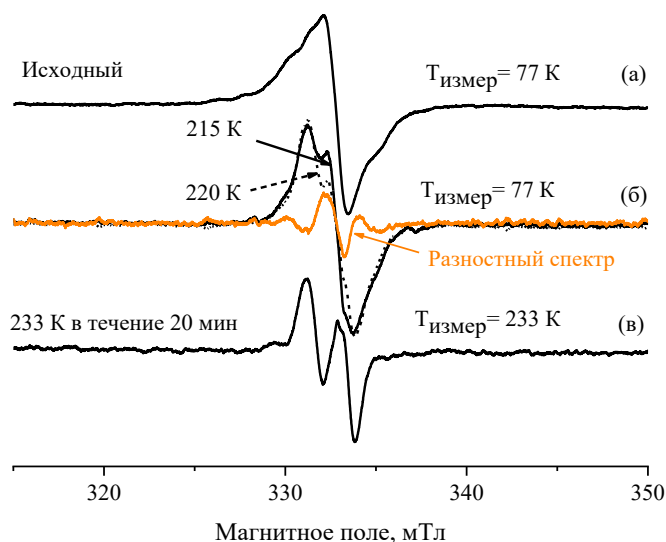


Рисунок 25 – Влияние пост-радиационного разогрева на спектр ЭПР ДтБЦГ18К6, облучённого при 77 К. Температуры разогрева и регистрации спектров приведены на рисунке. Разностный спектр (оранжевая линия), соответствующий макроциклическим $-\dot{O}-\dot{C}H-CH_2-$ радикалам, был получен вычитанием спектра "Т₂₂₀" из спектра "Т₂₁₅"

Дальнейшее увеличение температуры ДтБЦГ18К6 от 215 до 220 К привело к необратимой трансформации сигнала (рисунок 25б), обусловленной исчезновением "триплета" с наблюдаемым сверхтонким расщеплением линий 2,0 мТл ("разностный" спектр выделен оранжевым цветом на рисунке). Он оказался идентичен сигналу макроциклических радикалов $-\dot{\text{O}}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$, идентифицированных в облученных 12К4, 18К6 и ДЦГ18К6. При 233 К спектр ЭПР необратимо превратился в дублет ациклических радикалов с наблюдаемым расщеплением примерно 1,8-1,9 мТл и $g = 2,0035$ (рисунок 25в). Гибель данных частиц, сопровождающаяся исчезновением сигнала ЭПР, происходила при температуре, близкой к $T_{\text{пл}}$ образца.

Как уже было отмечено выше, в контексте сохранения функциональных характеристик ДтБЦГ18К6 и, прежде всего его комплексообразующей способности, особый интерес представляет реакция раскрытия макроцикла и образование радикалов $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{O}$. В частности, принципиальным является анализ возможности возникновения ациклических радикалов во вторичных радикальных реакциях на пост-радиационных стадиях, инициированных при повышении температуры облучённых образцов. В этом случае, при увеличении времени разогрева образца наблюдался бы рост концентрации радикалов разрыва макроцикла. Зарегистрированные в настоящей работе спектры ЭПР характеризуются постоянством интенсивности линий дублета и, соответственно, содержания радикалов $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{O}$ в облученном ДтБЦГ18К6 при его разогреве в температурном диапазоне 220-230 К. Это позволяет заключить, что, по аналогии с радиоллизом незамещенных краун-эфиров, радикалы раскрытия цикла в ДтБЦГ18К6 образовались не в результате вторичных радикальных реакций, а на ранних стадиях процесса из первичных макроциклических катион-радикалов.

Таким образом, в составе парамагнитных продуктов радиолиза ДтБЦГ18К6 доминируют радикалы $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{O}$ и $-\dot{\text{O}}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$. Действительно, на рисунке 26 показан "разностный" спектр (оранжевая сплошная линия), полученный вычитанием дублетного сигнала (остающегося после прогрева образцов) из исходного спектра, записанного непосредственно после облучения при 77К. Его спектроскопические параметры соответствуют сигналу макроциклических радикалов.

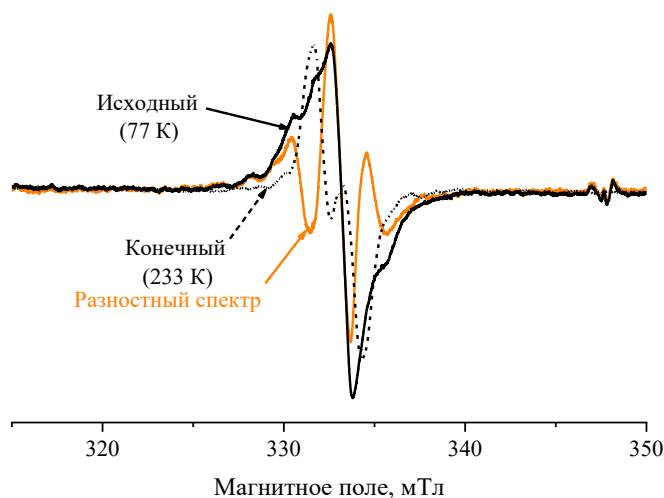


Рисунок 26 – Спектры ЭПР ДтБЦГ18К6, облучённого при 77К. Исходный спектр (сплошная черная линия) был записан непосредственно после облучения образца, конечный спектр (черный пунктир) - после разогрева облученного образца при 233К в течение 20 мин., разностный спектр (оранжевая сплошная линия), полученный вычитанием конечного спектра из исходного, соответствует макроциклическим $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ радикалам. Все спектры были записаны при 77 К

Из этого следует, что исходный спектр (77К) представляет собой суперпозицию дублетного и триплетного сигналов, а плохо разрешенная структура на его “крыльях” обусловлена вкладом сигнала радикалов циклогексильного типа, образующихся, в частности, в реакциях, инициируемых атомарным водородом (реакция 3.12). Суммируя изложенное выше, полученные результаты демонстрируют качественное сходство радиационно-химических превращений в ДтБЦГ18К6 и ДЦГ18К6.

Глава 4. ЭФФЕКТЫ КОСВЕННОГО ДЕЙСТВИЯ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПРИ РАДИОЛИЗЕ ВОДНЫХ И ОКТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ДИЦИКЛОГЕКСАНОЗАМЕЩЕННЫХ КРАУН-ЭФИРОВ

4.1 Радиационно-химические превращения замороженных растворов ДЦГ18К6 в H₂O

При селективной экстракции или экстракционно-хроматографическом извлечении ионов стронция краун-содержащими системами макроцикл контактирует с водной фазой, содержащей радионуклид. При таких условиях фактором, вносящим существенный вклад в общий механизм радиационно-химических превращений системы, становится косвенное действие ИИ на макроцикл (на границе фаз и в водной фазе), в том числе, обусловленное взаимодействием краун-эфира с первичными продуктами радиолиза воды, главным образом, с гидроксильными радикалами, Н-атомами и сольватированными электронами. Роль процессов, инициируемых данными частицами, существенно возрастает при радиолизе разбавленных водных растворов, и, следует ожидать, что они будут вносить доминирующий вклад в радиолитическую деструкцию КЭ. Вместе с тем информация о структуре, радиационно-химических выходах и кинетике пост-радиационных превращений промежуточных продуктов, образующихся из краун-эфиров при облучении их водных растворов, в частности растворов ДЦГ18К6, весьма ограничена. При проведении анализа литературы удалось обнаружить несколько работ, посвященных исследованию радиолиза таких систем, причем акценты были сделаны на изучении кинетических закономерностей взаимодействия макроцикла с продуктами радиолиза воды (констант скоростей) [108, 109, 144] и на количественной оценке радиационно-химических выходов деструкции КЭ [142, 143]. Структура интермедиатов, механизм их образования и последующих превращений фактически не рассматривался. Более того, как было показано в обзоре литературы, наблюдаются существенные расхождения в оценках величин выходов $G_{\text{дестр}}$ ДЦГ18К6 в водных растворах. Так, при облучении краун-содержащих растворов в идентичных экспериментальных условиях, были получены $G_{\text{дестр}}$ в диапазоне от 0,9 [109] до 80 молекул/100 эВ [142]. Это свидетельствует о необходимости более тщательных и систематических исследований радиационно-химических превращений этой системы. Дополнительной причиной, стимулирующей изучение механизма радиолиза водных растворов ДЦГ18К6, является, как было обсуждено в разделе 3.3, заметная растворимость данного макроцикла в воде [202-204]. С одной стороны, проблему растворимости можно решить радиационно-

химическим модифицированием молекулы, например, присоединением гидрофобной группы [95, 99]. С другой стороны, перспективной представляется “физическая” иммобилизация ДЦГ18К6 в матрицах полимерных гидрогелей. Такие краун-содержащие материалы, применимые для создания мембраны или сорбента для селективного извлечения катионов стронция, получают методом радиационно-химического синтеза гидрогелей полиэтиленоксида и поливинилового спирта [216-219], основанным на сшивании полимерных макромолекул в водном растворе, содержащем ДЦГ18К6, под действием ионизирующего излучения. Эффективность иммобилизации макроцикла растет с увеличением плотности сшивок в образующейся полимерной сетке, что приводит к возникновению стерических затруднений диффузии макроцикла в гидрогеле [220]. Следует отметить, что макрорадикалы, участвующие в реакции сшивания, образуются в результате взаимодействия ОН радикалов, образующимися при радиоллизе воды, с полимерной цепью. Параллельно процессу сшивания макромолекул в ходе синтеза гидрогеля в водном растворе происходит взаимодействие гидроксильных радикалов с ДЦГ18К6, и эта реакция представляет несомненный интерес. Как уже указывалось выше, сохранение макроциклической структуры под действием излучения является критически важным для селективного извлечения катионов стронция с точки зрения практического использования ДЦГ18К6 в радиохимических областях. Разрыв макроцикла будет приводить к резкому снижению его комплексообразующей способности по отношению к Sr^{2+} .

По причинам, изложенным выше, очевидна необходимость детального исследования механизма радиолиза водных растворов ДЦГ18К6. В частности, особый интерес представляют:

- идентификация структуры радикальных продуктов радиолиза водного раствора ДЦГ18К6 и
- установление механизма их образования и пост-радиационных превращений.

В качестве объектов исследования были выбраны водные растворы, содержащие 2 %, 5 % и 10 % масс. ДЦГ18К6 [221]. Для увеличения растворимости краун-эфира в водные растворы добавляли эквимоллярные (по ДЦГ18К6) количества хлорида калия.

Спектры ЭПР замороженных водных растворов ДЦГ18К6, облученных при 77 К, приведены на рисунке 27 [221]. Непосредственно после облучения образцы имели сине-фиолетовую окраску, интенсивность которой увеличивалась с ростом концентрации ДЦГ18К6 в исходном растворе. Их хранение в жидком азоте в течение нескольких суток не приводило к изменению вида спектров ЭПР, что свидетельствовало о высокой устойчивости парамагнитных продуктов радиолитиза.

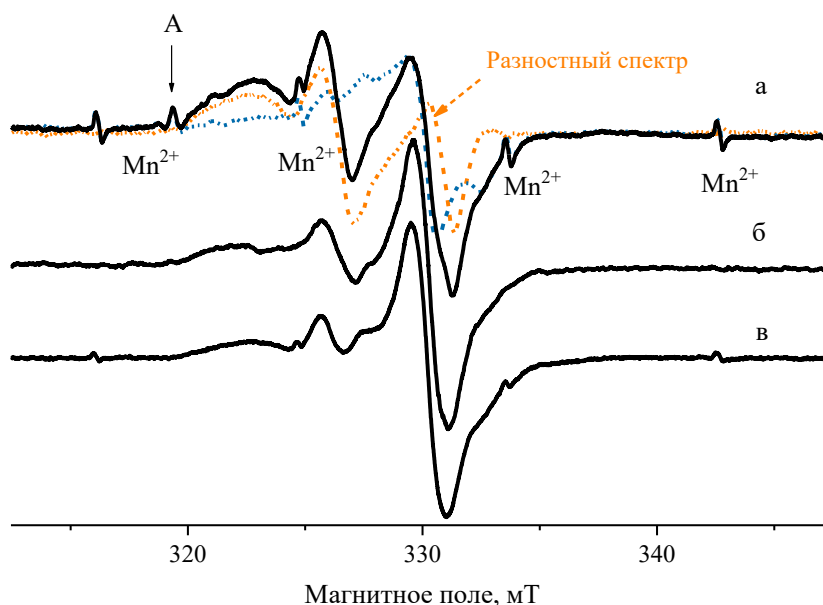


Рисунок 27 – Спектры ЭПР раствора ДЦГ18К6 в H_2O , γ -облученного при 77 К: (а) $\text{C}_{\text{ДЦГ18К6}} = 2\%$ по массе (синий пунктир – спектр после выдерживания образца при 115К в течение 67 мин, оранжевый пунктир – разностный спектр, полученный вычитанием спектра прогретого образца из исходного спектра и соответствующий гидроксильным радикалам); (б) $\text{C}_{\text{ДЦГ18К6}} = 5\%$ по массе; (в) $\text{C}_{\text{ДЦГ18К6}} = 10\%$ по массе. Спектры записаны при $T_{\text{измер}} = 77\text{K}$

Под действием видимого света окраска образцов исчезала, наблюдалось снижение интенсивности центральной линии спектра (рисунок 28, пунктирная линия черного цвета) и уменьшение суммарного количества парамагнитных центров. Разностный спектр, полученный из экспериментальных сигналов ЭПР, зарегистрированных до и после действия видимого света, представлял собой синглет с шириной $\sim 1,3$ мТл и g-фактором 2,0023 (рисунок 28, точечный пунктир оранжевого цвета), на который наложен слабый мультиплетный сигнал с плохо разрешённой сверхтонкой структурой. Другими словами, на данной стадии пост-радиационных превращений происходила гибель парамагнитных продуктов радиолитиза водного раствора ДЦГ18К6, сопровождающаяся исчезновением синглета в спектре ЭПР. Для получения дополнительной информации о природе данных

частиц было проанализировано насыщение сигналов ЭПР для образцов с $C_{\text{ДЦГ18К6}} = 5\%$ масс. при различных уровнях СВЧ-мощности спектрометра (рисунок 29). Оказалось, что при увеличении СВЧ-мощности до 3 мВт происходит эффективное насыщение центральной линии спектра. Проведенный анализ спектров, представленных на рисунках 28 и 29, позволяет заключить следующее. Парамагнитные промежуточные продукты, поглощающие в видимой части спектра и ответственные за центральный синглет в спектре ЭПР со значением g -фактора фактически равным g_e , который быстро насыщается с увеличением СВЧ-мощности, соответствуют стабилизированным электронам ($e_{\text{стаб.}}^-$).

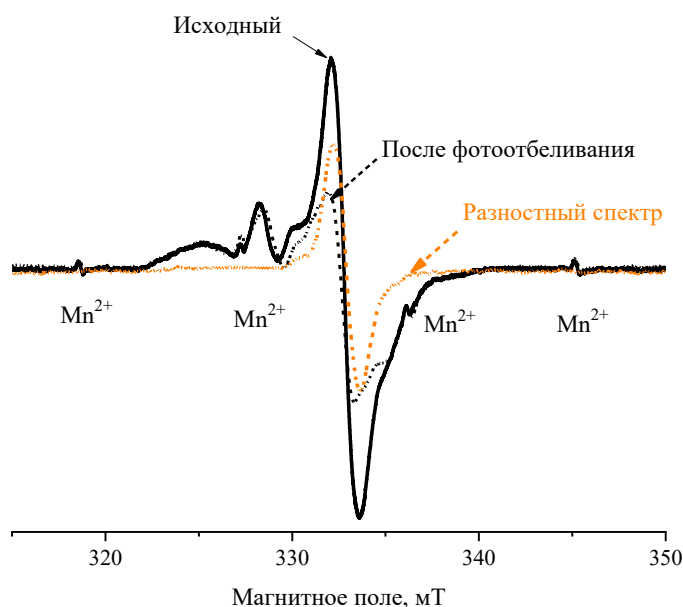


Рисунок 28 – Влияние фотоотбеливания на спектр ЭПР раствора ДЦГ18К6 в воде ($C_{\text{ДЦГ18К6}} = 10\%$ по массе), облучённого при 77К. Разностный спектр (оранжевый пунктир) соответствует сигналу стабилизированного электрона. Спектры записаны при $T_{\text{измер}} = 77\text{К}$

С точки зрения баланса спинов (неспаренных электронов), гибель данных частиц при действии на облученные образцы видимого света должна сопровождаться снижением концентрации других парамагнитных центров или появлением новых радикальных продуктов. Как было отмечено выше, фотоотбеливание ведёт к снижению концентрации парамагнитных частиц, при этом появление новых линий в экспериментальных спектрах зарегистрировано не было. Прежде всего, это обусловлено достаточно низким вкладом $e_{\text{стаб.}}^-$ в общий состав парамагнитных продуктов радиолиза (Таблица 15), который составлял 5% и <12% для растворов, содержащих 2% масс. и 10% масс., соответственно.

Гибель стабилизированного электрона происходит в результате протекания реакции нейтрализации заряда (реакция 4.1):



где X^+ представляет собой непарамагнитный катион, такой как $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}(\text{H}^+)-$ или H_3O^+ , а состав продукта варьируется в зависимости от природы катиона. Одним из продуктов данной реакции является атомарный водород, который взаимодействует с нейтральной молекулой ДЦГ18К6 с образованием макроциклических $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ радикалов или комбинирует с ОН радикалами с образованием воды. При таком сценарии пост-радиационных фотопревращений системы исчезновение узкого синглета $e_{\text{стаб.}}^-$ не будет приводить к заметному увеличению интенсивности остающегося сигнала ЭПР.

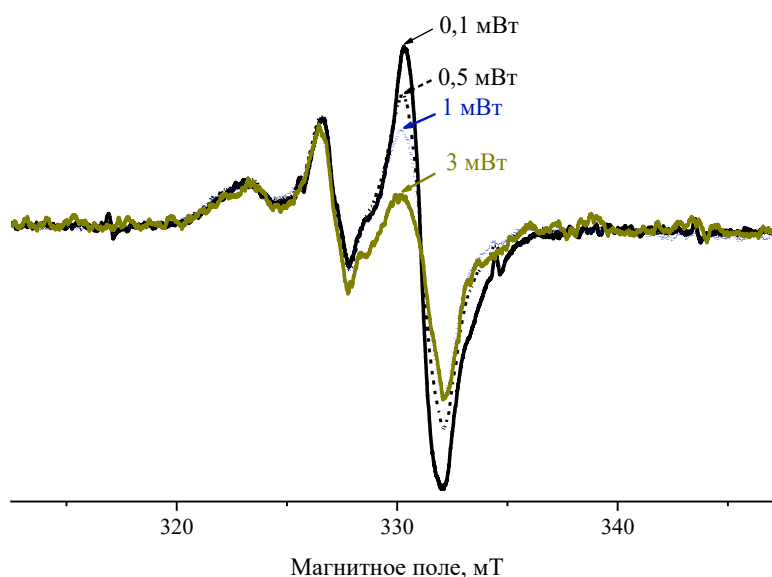
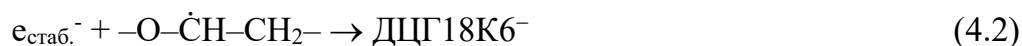


Рисунок 29 – Влияние СВЧ-мощности на спектр ЭПР раствора ДЦГ18К6 в воде ($C_{\text{ДЦГ18К6}} = 5\%$ по массе), облучённого при 77К, $T_{\text{измер}} = 77\text{К}$

Альтернативным каналом исчезновения $e_{\text{стаб.}}^-$ под действием видимого света является его взаимодействие с нейтральным макроциклическим $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ радикалом. В литературе описана инициированная фотоотбеливанием гибель стабилизированного электрона в матрице диэтилового эфира [191]. Вследствие сходности химической структуры диэтиловый эфир $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ можно рассматривать в качестве линейного аналога полиэфирного кольца ДЦГ18К6. Соответственно, экспериментально наблюдаемое исчезновение «боковых линий» в спектрах ЭПР замороженных водных растворов ДЦГ18К6 под действием видимого света можно приписать реакции стабилизированного

электрона с нейтральным макроциклическим радикалом с образованием диамагнитных продуктов:



где ДЦГ18К6⁻ представляет собой диамагнитный анион краун-эфира.

Затем макроциклический анион ДЦГ18К6⁻ взаимодействует, например, с катионами гидроксония, в результате давая нейтральную молекулу краун-эфира (реакция 4.3):



Доминирующим каналом гибели $e_{\text{стаб.}}^-$ в матрице H₂O, содержащей ДЦГ18К6, под действием видимого света является реакция 4.1.

В ходе детального изучения структуры образующихся при радиолизе водных растворов ДЦГ18К6 парамагнитных продуктов облученные образцы были подвергнуты размораживанию с последующими регистрацией и анализом спектров ЭПР [221]. Оказалось, что повышение температуры от 77 К до ≥115 К приводит к существенным необратимым изменениям в спектрах (рисунки 27 и 30), сопровождающимся снижением общей концентрации радикалов.

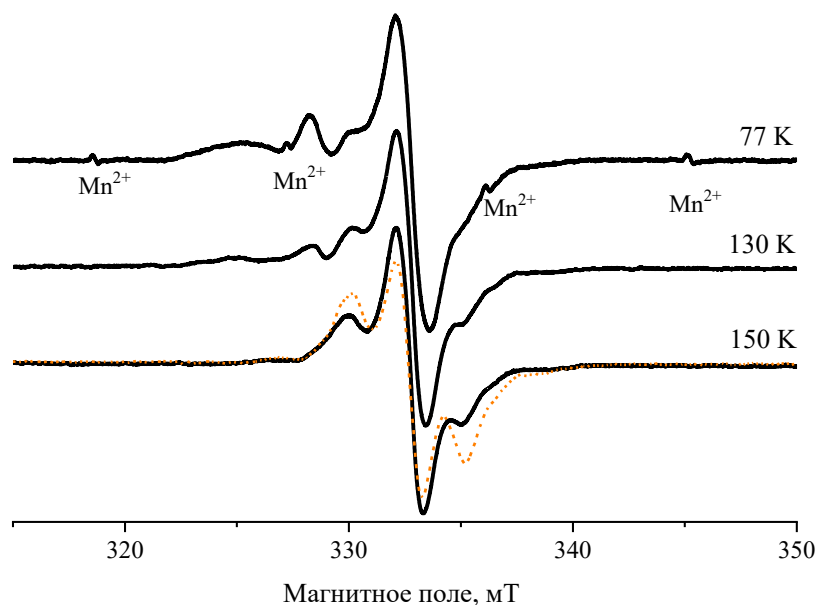


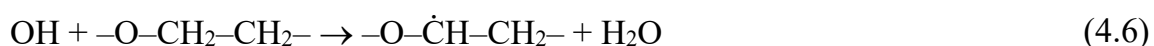
Рисунок 30 – Влияние пост-радиационного разогрева на спектр ЭПР раствора ДЦГ18К6 (С_{ДЦГ18К6} = 10% по массе), облучённого при 77К, температуры разогрева приведены на

рисунке, оранжевым пунктиром показан спектр облученного образца, предварительно подвергнутого действию видимого света и разогретого до 150 К. Спектры записаны при $T_{\text{измер}} = 77\text{К}$

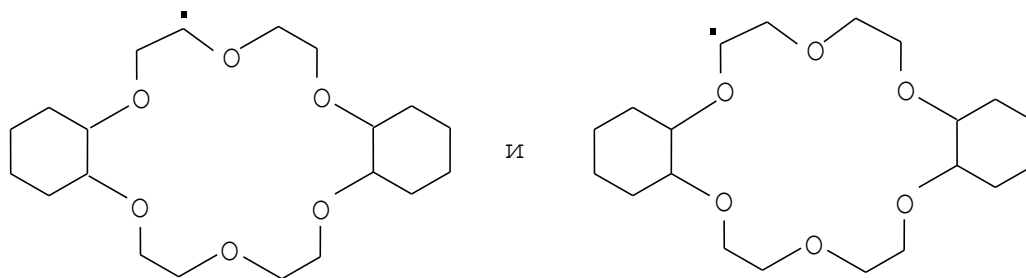
Разностный спектр, полученный из спектров ЭПР, зарегистрированных до и после пост-радиационного разогрева образцов с $C_{\text{ДЦГ18К6}} = 2\%$ масс., показан на рисунке 27а (синяя пунктирная линия). Он представляет собой анизотропный дублет с наблюдаемым расщеплением 4,0 мТл, $g_{\perp} = 2,008 \pm 0,002$ и $g_{\parallel} = 2,05$, который был детально описан ранее [90] и соответствует гидроксильным радикалам, образующимся при радиоллизе воды:



Из этого следует, что при температуре $>115\text{ К}$ в облученной системе ДЦГ18К6/ H_2O происходит эффективная гибель ОН радикалов. Изменения, происходящие в спектрах ЭПР при последующем постепенном увеличении температуры образцов до 150 К, показаны на рисунке 30 для образца с концентрацией $C_{\text{ДЦГ18К6}} = 10\%$ масс. Спектр ЭПР превращается в практически эквидистантный триплет с $g \approx g_e$ и наблюдаемым расщеплением $a_{\text{набл.}} = 2,0\text{ мТл}$, который еще более четко выражен, если до проведения стадии пост-радиационного разогрева образец был подвергнут предварительному фотоотбеливанию видимым светом (рисунок 30, пунктирная линия оранжевого цвета). Дальнейшее увеличение температуры облученных образцов выше 220 К приводит к снижению концентрации радикальных продуктов, причём соотношение интенсивностей линий триплета в спектре ЭПР остаётся постоянным. В соответствии с обсужденной в *разделе 3.1* интерпретацией спектров облучённого 12-краун-4 [113], триплетный сигнал был приписан макроциклическим радикалам $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$, образовавшимся в результате отрыва Н-атома от метиленовой группы полиэфирного кольца:



Точное определение спектроскопических параметров сигнала макроциклических радикалов, стабилизированных в облученных замороженных водных растворах ДЦГ18К6, осложняется дополнительными факторами. Во-первых, принимая во внимание химическую структуру данного краун-эфира, можно предположить, как минимум, два структурно неэквивалентных положения локализации неспаренного электрона (или отрыва атома водорода):



Во-вторых, использованный для приготовления водных растворов ДЦГ18К6 представлял собой смесь двух стереоизомеров - *цис-син-цис* и *цис-анти-цис* (см. *раздел 3.2*).

Исходя из этого, следует ожидать образования ряда макроциклических радикалов с незначительно отличающимися спектроскопическими параметрами. Тем не менее, константы сверхтонкого взаимодействия ($a(\text{H}_\alpha) = 1,6$ мТл, $a(\text{H}_{\beta 1}) = 2,2$ мТл and $a(\text{H}_{\beta 2}) = 0,4$ мТл), полученные в ходе выполнения настоящей работы, достаточно хорошо описывают экспериментальные спектры. В целом, можно заключить, что конформация радикала, ответственная за ЭПР спектр макроциклического $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ радикала в замороженной водной матрице, похожа на конформацию радикала, стабилизированного в облученном 12-краун-4 [113] и его линейном полимерном аналоге – полиэтиленоксиде [193].

Как уже обсуждалось выше, вероятность разрыва С–С связи макроцикла ДЦГ18К6 с образованием радикалов $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ в этих экспериментальных условиях пренебрежимо мала поскольку, с одной стороны, в случае концевых радикалов сверхтонкое расщепление в триplete было бы заметно меньше (1,5-1,7 мТл [222] вместо 2,0 мТл). С другой стороны, в соответствии с современными представлениями радиационной химии водных растворов органических соединений в данной системе будут доминировать процессы, инициированные косвенным действием ионизирующего излучения (реакции первичных продуктов радиолитического разложения H_2O - гидроксильных и Н-атомов - с макроциклом) – отрыв Н-атома от метиленовой группы полиэфирного кольца.

Таким образом, экспериментальные спектры ЭПР водных растворов ДЦГ18К6, облучённых при 77К, адекватно описываются суперпозицией трёх сигналов [221]. Синглет в центральной части спектра с $\Delta B \sim 1,3$ мТл принадлежит стабилизированным электронам, быстро гибнущим под действием видимого света. Анизотропный дублет, отчетливо выраженный в спектре растворов с более низкой концентрацией КЭ (2 или 5%

масс.) и исчезающий при температуре ≥ 115 К, соответствует ОН радикалу. И, наконец, спектр, остающийся после отбеливания стабилизированного электрона и гибели ОН радикалов, который представляет собой триплет с $\Delta B = 2,0$ мТл и $g \approx g_e$, относится к макроциклическим $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ радикалам. Следует отметить, что увеличение концентрации краун-эфира в водном растворе приводит к росту относительного содержания стабилизированного электрона и макроциклического радикала.

Важным вопросом является влияние KCl, который присутствует в исследуемом водном растворе в эквимольных количествах относительно КЭ, на механизм протекающих радиационно-химических превращений ДЦГ18К6. Добавление хлорида калия позволило существенно увеличить концентрацию краун-эфира в исследуемых растворах, поскольку растворимость *цис-син-цис*- и *цис-анти-цис*-изомеров ДЦГ18К6 в воде составляет 0,053 М (19,7 г/л) и 0,018 М (6,7 г/л) [31], соответственно. В целом, следует рассматривать два аспекта данного влияния, а именно радиационно-химический (взаимодействие хлорид-иона с продуктами радиолитической воды в условиях косвенного действия ИИ) и структурный (или конформационный), который подразумевает эффект реорганизации макроцикла при взаимодействии с KCl [223]. С радиационно-химической точки зрения присутствие хлорид-ионов не оказывает существенного влияния на реакции, протекающие в водном растворе ДЦГ18К6. Известно, что константа скорости реакции хлорид-ионов с ОН радикалами в нейтральных растворах ($< 10^6$ л·моль⁻¹·с⁻¹) [224] намного меньше константы скорости реакции 4.6 ($1,1 \cdot 10^{10}$ л·моль⁻¹·с⁻¹) [109]. Другими словами, конкуренцию между хлорид-ионом и макроциклом за ОН радикалы можно не принимать во внимание. Данное заключение подтверждается полученными нашей группой результатами исследования радиационно-химического сшивания водного раствора полиэтиленоксида (ПЭО) в присутствии KCl, которые показали [216, 219, 225], что добавление хлорида калия не влияет на дозу гелеобразования ПЭО – линейного, полимерного аналога полиэфирного кольца ДЦГ18К6. Вкладом прямого действия ионизирующего излучения на KCl в качестве индивидуального компонента раствора в общей схеме радиолитической реакции также можно пренебречь вследствие незначительной электронной доли хлорид-иона (таблица 15). Действительно, вклад анион-радикалов Cl_2^- в общий состав продуктов радиолитической реакции является достаточно малым (стрелка А на рисунке 27а). Что касается конформационного аспекта влияния KCl, можно отметить следующее. При радиолитическом разложении водных растворов ДЦГ18К6 доминируют процессы, инициируемые

косвенным действием ионизирующего излучения. Другими словами, ИИ поглощается матрицей H_2O , а радиационно-химические превращения макроцикла обусловлены его взаимодействием с продуктами радиолиза вода, главным образом, с ОН радикалами. В такой ситуации влияние конформации КЭ на механизм его радиационно-химических превращений минимизировано.

Для оценки радиационной стойкости краун-эфира в водном растворе были определены общие радиационно-химические выходы парамагнитных продуктов, стабилизированных после облучения. Индивидуальные выходы макроциклических $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ радикалов (G_R), ОН радикалов ($G_{\text{ОН}}$) и стабилизированных электронов ($G_{\text{e}^- \text{стаб}}$) были рассчитаны из суммарных выходов G_Σ с учетом вклада соответствующего парамагнитного центра, рассчитанного из анализа разностных спектров, в общий состав продуктов радиолиза. Соответствующие величины радиационно-химических выходов даны в таблице 15 [221].

Таблица 15 – Радиационно-химические выходы парамагнитных продуктов в облучённых замороженных водных растворах ДЦГ18К6 [221]

Образец	$\epsilon_{\text{ДЦГ18К6}}$	$\epsilon_{\text{КСI}}$	$G_{\text{ОН}}$	$G_{\text{e}^- \text{стаб}}$	G_R	G_Σ
H_2O	0	0	0,6 [89]	$(10^{-3}-10^{-4})$ [226]	-	-
2% ДЦГ18К6	0,02	0,004	$0,4 \pm 0,1$	$0,03 \pm 0,01$	$0,17 \pm 0,03$	$0,6 \pm 0,1$
5% ДЦГ18К6	0,05	0,01	$0,6 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,02$	$0,5 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,2$
10% ДЦГ18К6	0,1	0,02	$0,7 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,03$	$0,8 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,3$

$\epsilon_{\text{ДЦГ18К6}}$ и $\epsilon_{\text{КСI}}$ – электронные доли ДЦГ18К6 и хлорида калия в облучаемой системе.

Значения радиационно-химических выходов, приведенные в таблице 15, демонстрируют, что макроциклические радикалы в облученных растворах ДЦГ18К6 образуются в сверхаддитивных количествах по сравнению с ожидаемыми из варианта прямого действия ИИ на макроцикл. Действительно, **суммарный** выход радикальных продуктов радиолиза в чистом ДЦГ18К6 составляет $G_{\Sigma\text{КЭ}}=3,0$ радикал/100 эВ [103]. Принимая во внимание электронные доли ДЦГ18К6 в облучаемых системах и то, что процентное содержание макроциклических радикалов в общем составе парамагнитных продуктов радиолиза стереоизомеров ДЦГ18К6 составляет не более 70% [200], G_R для исследованных систем должны находиться в диапазоне от 0,04 до 0,21 радикал/100 эВ. Однако полученные в ходе выполнения настоящей работы экспериментальные

результаты (таблица 15) четырехкратно превышают величины G_R , ожидаемые из правила «аддитивности». Это является прямым свидетельством переноса поглощенной энергии с растворителя на макроциклический лиганд при облучении замороженных растворов ДЦГ18К6 в H_2O . С одной стороны, данная система характеризуется существенной разницей в потенциалах ионизации воды ($ПИ_{H_2O} = 12,6$ эВ [145]) и растворенного лиганда ($ПИ_{ДЦГ18К6} = 9,45$ эВ [146]), но перенос заряда с $H_2O^{\bullet+}$ на КЭ с образованием макроциклических катион-радикалов $ДЦГ18К6^{\bullet+}$ на ранних стадиях радиолиза маловероятен из-за быстрого депротонирования катион-радикала $H_2O^{\bullet+}$ молекулой воды или нейтральным макроциклом. Но, с другой стороны, в результате этих реакций будут образовываться ОН радикалы, способные взаимодействовать с ДЦГ18К6 непосредственно в момент облучения и на пост-радиационной стадии процесса. Следует также отметить, что отсутствие в экспериментальных спектрах ЭПР сигналов ациклических $-\dot{C}H-C(H)=O$ радикалов, которые образуются из первичных катион-радикалов $ДЦГ18К6^{\bullet+}$ в возбужденном состоянии, является дополнительным свидетельством доминирования процессов, вызванных косвенным действием ионизирующего излучения.

Суммируя, радиационно-химические превращения ДЦГ18К6 в замороженных водных растворах можно проиллюстрировать следующей схемой:

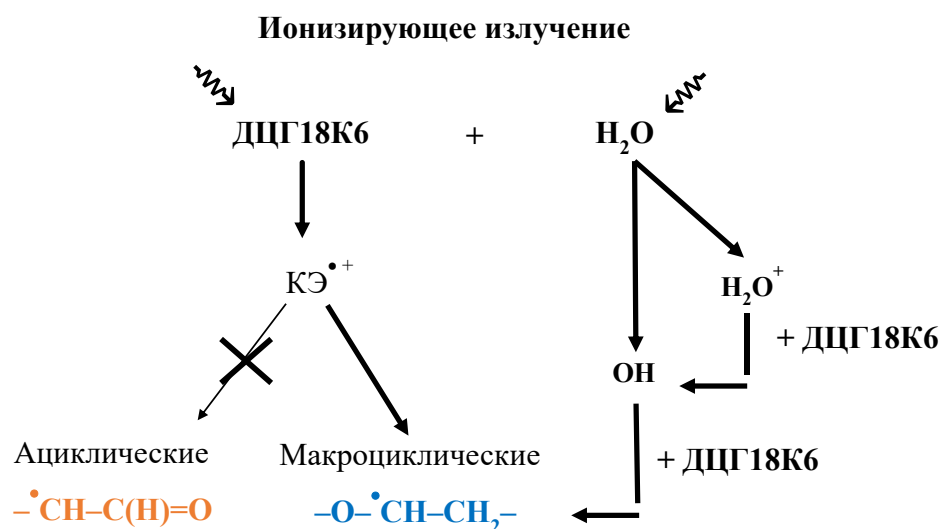


Схема 5 – Радиационно-химические превращения ДЦГ18К6 в водных растворах

Следует также подчеркнуть, что рассмотренные замороженные системы представляют собой сложную матрицу с частичным разделением на микрофазы, причем микросреда, окружающая наблюдаемые парамагнитные продукты, может иметь различную природу. Анализ спектральных параметров и особенностей кинетики реакций наблюдаемых продуктов позволяет получить информацию о природе данной микросреды. Прежде всего, необходимо отметить, что рассчитанные выходы $G(e^-_{\text{стаб}})$ являются достаточно высокими по сравнению со значениями 10^{-3} - 10^{-4} на 100 эВ, полученными для чистого кристаллического льда [226], свидетельствуя о вкладе КЭ в процесс захвата электронов. Действительно, ранее было показано, что добавление водорастворимого компонента к чистой воде ведёт к образованию дополнительных ловушек электронов и к увеличению $G(e^-_{\text{стаб}})$ (такая тенденция наблюдается, например, для водных растворов метанола [89]). Аналогичным образом, рост концентрации ДЦГ18К6 в водном растворе приводит к увеличению числа ловушек, формируемых с участием макроцикла. В то же время существенная ширина сигнала ЭПР $e^-_{\text{стаб}}$ (1,3 мТл) и интенсивный сине-фиолетовый цвет образцов непосредственно после облучения свидетельствует, что электроны стабилизированы в достаточно глубоких ловушках, что определенно указывает на участие молекул воды в их формировании. Из этого следует, что за стабилизацию электронов ответственна "смешанная" водно-органическая фаза. Детальное обсуждение взаимосвязи между ЭПР параметрами и возможной природой ловушек электронов дается в работах [227, 228].

Таким образом:

- при облучении водных растворов ДЦГ18К6 основными промежуточными продуктами радиационно-химических превращений краун-эфира являются макроциклические $-O-\dot{C}H-CH_2-$ радикалы;
- данные радикалы накапливаются сверхаддитивно в результате переноса поглощенной энергии с растворителя на ДЦГ18К6 на ранних стадиях радиолиза и взаимодействия продуктов радиолиза H_2O с макроциклом в смешанной водно-органической фазе в ходе пост-радиационных превращений;
- увеличение концентрации ДЦГ18К6 в растворе приводит к росту относительного выхода макроциклических радикалов, и они доминируют в общем составе радикальных продуктов при высоких концентрациях КЭ ($C_{КЭ}=10$ % масс.);

- прямое действие ионизирующего излучения на КЭ не вносит заметный вклад в механизм радиоллиза макроцикла, поскольку его электронная доля мала даже при наиболее высокой (10% масс.) концентрации, изученной в настоящей работе. Кроме того, подтверждено, что косвенное действие излучения на КЭ в водном растворе не инициирует разрыв полиэфирного кольца. Это является существенным отличием от рассмотренного выше варианта низкотемпературного радиоллиза незамещенных и дициклогексанозамещенных макроциклов.

4.2 Неаддитивные эффекты при низкотемпературном радиоллизе растворов ДТБЦГ18К6 в 1-октаноле

Растворы ДТБЦГ18К6 в 1-октаноле ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$) с концентрациями краун-эфира в диапазоне от 0,1 М до 1 М являются одними из наиболее эффективных систем для селективного экстракционного извлечения стронция из азотнокислых сред. Область их применения простирается от переработки жидких радиоактивных отходов [152] и аналитического обнаружения ^{90}Sr в различных объектах живой и неживой природы [164] до разделения пар изотопов $^{89,90}\text{Y}/^{89,90}\text{Sr}$ с целью получения радиофармпрепаратов для ядерной медицины [229, 230]. Структурная формула ДТБЦГ18К6 представлена на странице 24 *раздела 1.1*. В качестве конкретных иллюстрирующих примеров можно привести процесс SREX (Strontium Extraction) и экстракционно-хроматографический материал Sr_Resin, разработанные в Аргоннской Национальной лаборатории, США [152, 164], экстракционный процесс CESE (Китай) [231], экстракционно-хроматографическую смолу, полученную в отделении Радиохимии Центра атомных исследований Бхабха (BARC, Индия) [232] и др. Процесс SREX, основанный на использовании 0,1 М раствора ДТБЦГ18К6 в 1-октаноле, продемонстрировал высокую эффективность и селективность извлечения катионов ^{90}Sr из азотнокислых водных растворов в достаточно широком диапазоне концентраций HNO_3 , и в настоящее время рассматривается в качестве одной из эталонных композиций при разработке новых, селективных к катионам стронция макроциклических экстракционных систем [127]. Sr_Resin, представляющий собой пористый полимерный носитель Amberlite XAD-7 или Amberchrom CG-71 ms, пропитанный 1,0 М раствором ДТБЦГ18К6 в 1-октаноле, является востребованным коммерческим образцом, используемым практически во всех радиоаналитических и радиохимических лабораториях, связанных с выделением радиоактивного стронция из

композиций сложного состава с целью определения его содержания в объектах живой и неживой природы [211]. Очевидно, что постоянство функциональных характеристик данных композиций, помимо химической стойкости, в существенной степени определяется способностью выдерживать воздействие ионизирующего излучения. Анализ литературы, посвященной данному вопросу, показал, что хотя экстракционная и сорбционная способность растворов ДтБЦГ18К6 в 1-октаноле в диапазоне поглощенных доз от 50 до 400 кГр все еще была приемлемой, облучение приводило к снижению катионсвязывающей способности макроцикла вследствие его радиолитической деструкции [152, 153, 163]. Проведение тестов с использованием предварительно облученного 1-октанола позволило авторам работы [153] предположить, что наблюдаемое снижение экстрагируемости катионов стронция обусловлено радиолизом как растворителя, так и краун-эфира, т. е. радиолиз данной системы описывается сценарием, при котором доминирует "прямое" действие ИИ на ее индивидуальные компоненты. Особенности механизма радиационно-химических превращений растворов ДтБЦГ18К6 в 1-октаноле до настоящего времени детально не исследовались.

При облучении систем сложного состава первичное поглощение ионизирующего излучения отдельными компонентами протекает пропорционально их электронным долям, и в идеальном случае следовало бы ожидать образование продуктов в соответствии с так называемым правилом «радиационно-химической аддитивности» [90]:

$$G_{\Sigma} = \sum G_i \cdot \varepsilon_i,$$

где G_{Σ} представляет собой общий радиационно-химический выход продуктов радиолиза, а G_i и ε_i - радиационно-химический выход и электронную долю i -го продукта.

$$\varepsilon = M_i n_i / \sum M_i n_i,$$

где M_i – молярная концентрация i -компонента, n_i – число электронов в молекуле i -компонента.

Однако в реальных условиях часто наблюдается отклонение от данного правила или “неаддитивность” накопления отдельных продуктов. Причина этого может быть вызвана рядом факторов, в частности разницей потенциалов ионизации компонентов системы, которая приводит к переносу заряда/возбуждения, взаимодействием продуктов радиолиза одного компонента со вторым компонентом и т. д. [90]. В *разделах 3.1 и 4.1* настоящей работы были продемонстрированы примеры неаддитивных эффектов в облученных краун-содержащих системах [113, 221]. При радиолизе незамещенных КЭ в

матрицах фреонов они были обусловлены различиями в потенциалах ионизации компонентов облучаемой системы, в результате чего происходил перенос заряда с катион-радикала фреона на краун-эфир на ранних стадиях радиолиза. Перенос "дырки" существенно увеличивал выход первичных макроциклических катион-радикалов, подвергающихся быстрому депротонированию с образованием нейтральных радикалов, таким образом усиливая радиационно-химическую деструкцию КЭ [113]. При низкотемпературном (77 К) облучении водных растворов ДЦГ18К6 дополнительной причиной неаддитивных эффектов являлись вторичные реакции продуктов радиолиза воды - гидроксильных радикалов - с макроциклом. Это было наглядно проиллюстрировано сверхаддитивными выходами макроциклических $\text{--O--}\dot{\text{C}}\text{H--CH}_2\text{--}$ радикалов [221].

Недавно было продемонстрировано, что 1-октанол, в зависимости от состава облучаемой системы, может либо усиливать, либо подавлять радиолиз N,N,N',N'-тетраоктилдигликольамида - комплексообразующего лиганда перспективного для связывания минорных актинидов в ходе переработке ОЯТ [234]. Причина этого была объяснена способностью молекулы спирта участвовать в процессах передачи дырки с растворителя на лиганд. На первый взгляд примерное равенство потенциалов ионизации 1-октанола (9,8 эВ [233]) и ДтБЦГ18К6 (потенциал ионизации его гомолога – ДЦГ18К6 составляет 9,45 эВ [146]) может указывать на предпочтительность процессов, инициируемых "прямым" действием излучения при радиолизе раствора ДтБЦГ18К6/1-октанол, и нет оснований ожидать переноса поглощенной энергии между растворителем и макроциклом. Вместе с тем, отсутствие литературных данных, посвященных количественным и качественным аспектам радиационно-химических превращений ДтБЦГ18К6 в 1-октанол свидетельствует о необходимости проведения исследований в этой области. Соответственно, в качестве объектов исследования в настоящей работе были выбраны 1-октанол, 0,1 М и 1,0 М растворы ДтБЦГ18К6 в 1-октанол [215, 241].

4.2.1 Радикальные продукты низкотемпературного (77 К) радиолиза 1-октанола

Несмотря на то, что радиационная химия низкомолекулярных алифатических спиртов хорошо изучена [235, 236], механизм радиационно-химических превращений 1-октанола на момент выполнения диссертационной работы в литературе не был описан. Более того, информация о структуре промежуточных продуктов его радиолиза и их

вторичных реакциях практически отсутствовала. Исключением являются относительно недавно опубликованные результаты исследования [237], в котором была осуществлена попытка идентифицировать структуру конечных продуктов радиолиза 1-октанола. Сообщалось, что основными реакциями, протекающими при облучении 1-октанола при комнатной температуре, являются отрыв атома водорода от атома углерода в α -положении и разрыв связи C-C в β -положении относительно гидроксильной группы. Однако механизм, описывающий образование указанных продуктов, в процитированной выше публикации предложен не был. Исходя из вышеизложенного и принимая во внимание многочисленные примеры использования 1-октанола в качестве растворителя в радиохимических исследованиях [152, 211, 231, 238-240], а также современную тенденцию использовать данное соединение в качестве модификатора, предотвращающего образование третьей фазы [234], отсутствие информации, касающейся механизма радиолиза данного соединения, является очевидной проблемой. Ниже приводятся полученные при выполнении настоящей работы экспериментальные данные по низкотемпературному (77 K) радиолизу 1-октанола и дается анализ протекающих в нем радиационно-химических превращений [215, 241].

Спектр ЭПР замороженного поликристаллического образца 1-октанола, облучённого при 77K, представляет собой мультиплет с нечётным числом линий и наблюдаемым сверхтонким расщеплением $\sim 2,0$ мТл (рисунок 31а) [241]. Увеличение температуры образца до 150-160 K привело к необратимым изменениям спектра (рисунок 31б), которые сопровождались снижением концентрации радикалов. Разностный спектр, полученный вычитанием спектра, записанного после разогрева образца (рисунок 31б) из исходного (рисунок 31а), представляет собой сигнал с чётным числом линий с наблюдаемым расщеплением в диапазоне 2,2-2,4 мТл (рисунок 31, точечный пунктир синего цвета). Он соответствует радикальному продукту, который гибнет на данной стадии пост-радиационных превращений. При дальнейшем увеличении температуры образца до 230-240 K и его выдерживании при этой температуре в течение нескольких минут экспериментальный спектр необратимо превратился в квинтет с наблюдаемым расщеплением 1,8-2,0 мТл и соотношением интенсивностей компонент примерно 1:2:2:2:1 (рисунок 31в). Данный сигнал не менялся при последующем увеличении температуры образца вплоть до его плавления ($T_{пл.}=257$ K), при этом концентрация парамагнитных центров продолжала снижаться.

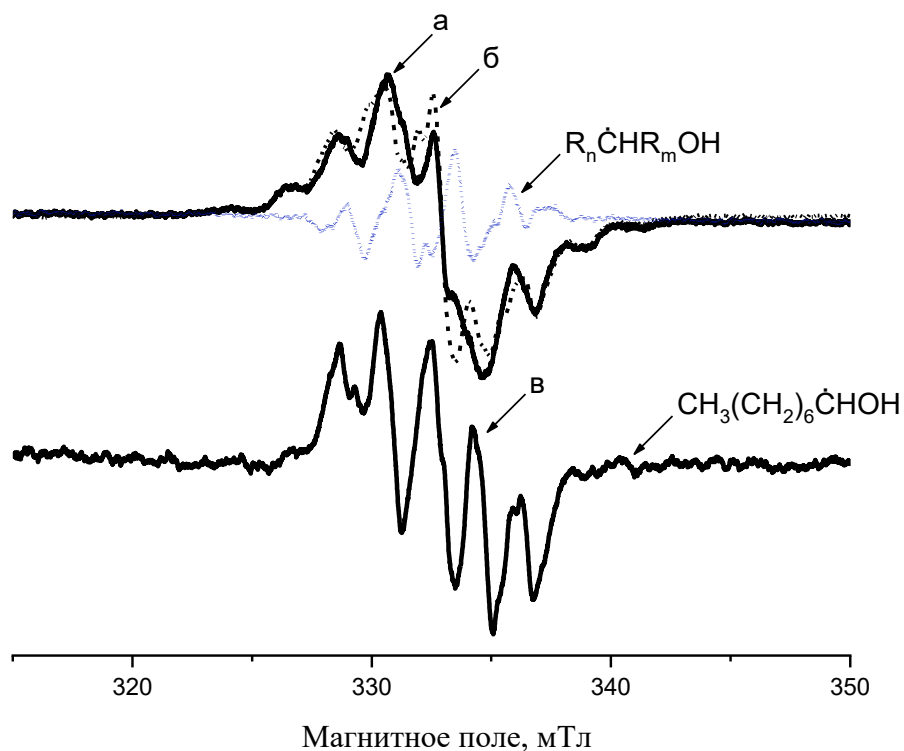


Рисунок 31 – Спектры ЭПР 1-октанола, облучённого рентгеновским излучением при 77 К: а – исходный спектр непосредственно после облучения (сплошная черная линия), б – спектр после разогрева образца при 150 К (пунктирная черная линия), точечным пунктиром (синий) показан разностный спектр, полученный компьютерным вычитанием (а) – (б), который соответствует "серединным" алкильным радикалам, в – спектр после разогрева образца при 240 К, соответствующий гидроксиалкильным радикалам. Все спектры записаны при 77 К

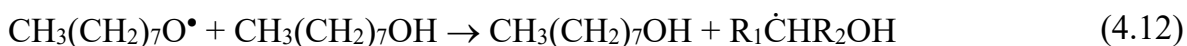
Ранее, квинтет с аналогичными спектроскопическими параметрами был зарегистрирован при исследовании радиолиза низкомолекулярных алифатических спиртов и диолов и приписан α -гидроксиалкильным $RCH_2\dot{C}HOH$ радикалам (константы сверхтонкой структуры: $a(H\alpha) = a(H\beta_1) \approx 1,8$ мТл и $a(H\beta_2) \approx 3,8$ мТл [242-244]). Это позволяет заключить, что при облучении 1-октанола в качестве доминирующего продукта стабилизируются радикалы α -гидроксиалкильного типа ($CH_3(CH_2)_6\dot{C}HOH$). Один из маршрутов их образования связан с депротонированием первичных $CH_3(CH_2)_6CH_2OH^{+\bullet}$ катион-радикалов:



Как уже было отмечено выше, еще одному радикальному продукту, образовавшемуся при 77 К и исчезающему при нагревании облученных образцов в диапазоне 150-160 К, соответствует разностный спектр, показанный на рисунке 31 (точечный пик синего цвета). Анализ спектроскопических параметров данного сигнала позволяет приписать его алкильным радикалам серединного типа $R_1\dot{C}HR_2OH$. Такая интерпретация находится в согласии с опубликованными ранее результатами радиолиза *n*-алкандиолов, в которых были идентифицированы радикалы подобного типа со следующими константами сверхтонкой структуры (СТС): $a(H_\alpha) = 2,1$ мТл, $a(H_{\beta 1,2}) = 2,48$ мТл [243, 244]. При радиолизе 1-октанола алкильные радикалы серединного типа образуются в результате взаимодействия молекул спирта с атомарным водородом (реакция 4.10), источником которого, например, является комбинация катиона спирта с вторичным электроном (реакция 4.9):



Другой возможный маршрут генерирования $R_1\dot{C}HR_2OH$ радикалов включает вторичные реакции нейтральной молекулы октанола с реакционноспособными [90] алкоксильными радикалами $CH_3(CH_2)_6CH_2O^\bullet$, которые также образуются на ранних стадиях радиолиза спиртов. Регистрация алкоксильных радикалов методом ЭПР при 77 К считается невозможной вследствие орбитально вырожденного основного состояния, приводящего к существенному уширению линий [245].



Полученные экспериментальные данные позволяют заключить, что основными парамагнитными промежуточными продуктами низкотемпературного (77 К) радиолиза 1-октанола являются α -гидроксиалкильные ($CH_3(CH_2)_6\dot{C}NOH$) и "серединные" алкильные ($R_1\dot{C}HR_2OH$) радикалы. Последние играют весьма важную роль в механизме радиолиза растворов ДТБЦГ18К6 в 1-октаноле, что будет подробно обсуждено далее. Доминирующим каналом образования $CH_3(CH_2)_6\dot{C}NOH$ является депротонирование первичных катионов-радикалов спирта, тогда как накопление $R_1\dot{C}HR_2OH$ обусловлено вторичными радикальными реакциями, инициируемыми Н-атомами и алкоксильными $CH_3(CH_2)_6CH_2O^\bullet$ радикалами.

4.2.2 Радикальные продукты низкотемпературного (77 К) радиолиза растворов ДтБЦГ18К6 в 1-октаноле

Механизм низкотемпературных радиационно-химических превращений ДтБЦГ18К6 в 1-октаноле был изучен на примере растворов с концентрацией 0,1 М и 1,0 М [215, 241].

Спектр ЭПР ДтБЦГ18К6 в матрице 1-октанола ($C_{\text{ДтБЦГ18К6}}=0,1$ М, поликристаллические образцы), зарегистрированный после облучения образца при 77 К (рисунок 32а), оказался практически идентичен спектру облученного спирта в отсутствии КЭ [241].

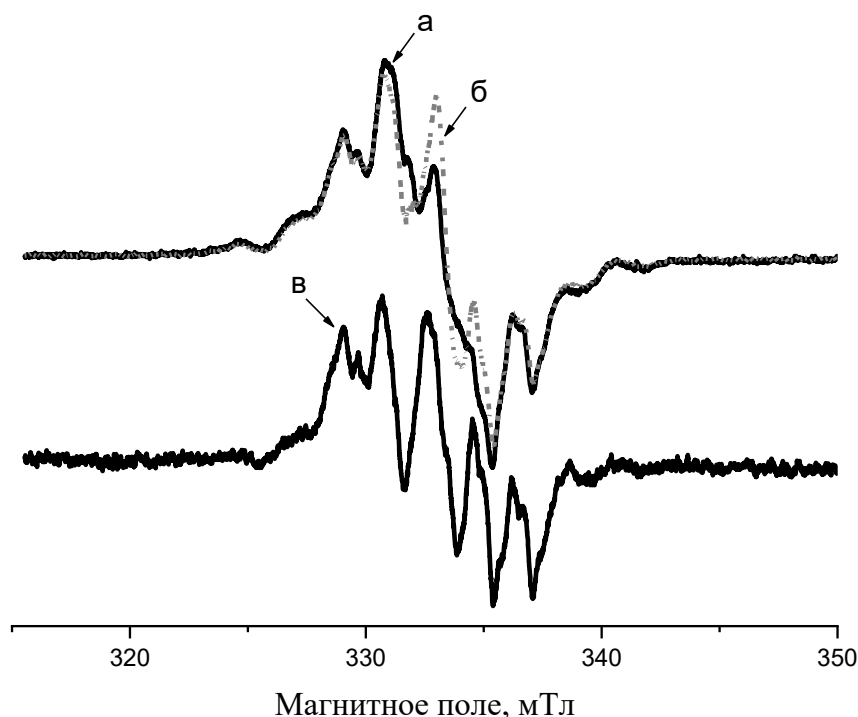


Рисунок 32 – Спектры ЭПР ДтБЦГ18К6 в матрице 1-октанола ($C_{\text{ДтБЦГ18К6}} = 0,1$ М, поликристаллические образцы облучены рентгеновским излучением при 77 К): а – исходный спектр непосредственно после облучения, б – спектр после разогрева образца при 150 К, в - спектр после разогрева образца при 240 К (соответствует гидроксиалкильным $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\dot{\text{C}}\text{HOH}$ радикалам). Поглощенная доза $D = 10$ кГр. Спектры записаны при 77 К

Основными промежуточными радикальными продуктами радиолиза данной системы являлись гидроксиалкильные радикалы и "серединные" алкильные радикалы. Индивидуальные линии, соответствующие радикалам, образовавшимся из ДтБЦГ18К6, определить в экспериментальном спектре (рисунок 32) достаточно затруднительно по

следующей причине. Вклад радикалов, генерированных в результате прямого действия излучения на ДтБЦГ18К6, в общий состав продуктов радиолиза весьма незначителен вследствие низкой электронной доли КЭ в данном образце (электронные доли ДтБЦГ18К6 и 1-октанола составляют 0,04 и 0,96, соответственно). Радиационно-химические выходы стабилизированных парамагнитных продуктов низкотемпературного радиолиза КЭ и 1-октанола сравнимы. Данные величины составляют 3-4 радикала/100 эВ. Таким образом, согласно правилу аддитивности следует ожидать, что вклад радикалов, образовавшихся из КЭ, в общий выход продуктов радиолиза, будет составлять примерно 4%.

Следует также отметить, что процессы переноса поглощённой энергии от растворителя к растворённому веществу, протекающие на ранних стадиях радиолиза при низких концентрация ДтБЦГ18К6, в частности перенос заряда, маловероятны вследствие малого времени жизни катион-радикалов или «дырок» в алифатических спиртах и высокой эффективности их исчезновения в ион-молекулярных реакциях с молекулами спиртов. Это будет препятствовать миграции «дырок» к макроциклическим молекулам на большие расстояния в условиях низких молярных концентраций краун-эфира.

Напротив, при десятикратном увеличении содержания ДтБЦГ18К6 в 1-октаноле ($C_{\text{ДтБЦГ18К6}}=1,0 \text{ М}$) в случае как аморфных, так и поликристаллических образцов, облучённых при 77 К, спектры ЭПР показывают принципиальное отличие от спектров, приведенных на рисунках 31 и 32. Это является прямым свидетельством присутствия сигналов продуктов радиолиза краун-эфира. Так, спектр ЭПР облученного *поликристаллического* образца, приготовленного нагревом стеклообразных образцов до температуры близкой к $T_{\text{пл}}$ с последующим замораживанием или медленным охлаждением исходного матрицы в парах жидкого азота, показан на рисунке 33а. Постепенное увеличение температуры образца от 77 К до 150-160 К привело к необратимому увеличению интенсивности центральной линии спектра, которое сопровождалось снижением интенсивностей боковых компонент (рисунок 33б) и незначительным снижением концентрации радикалов (примерно на 10%). При последующем выдерживании образцов при данной температуре в течение 7-40 мин рост центральной линии спектра продолжался, тогда как общая концентрация радикалов фактически оставалась постоянной (рисунок 34). Это позволяет заключить, что наблюдаемые изменения в спектрах ЭПР в указанном временном диапазоне разогрева

обусловлены радикальной реакцией $R_x \rightarrow R_y$. Дальнейшее увеличение температуры образцов до 220 К привело к появлению в спектре ЭПР хорошо разрешённого "квинтета" с наблюдаемым расщеплением 1,8-2,0 мТл и соотношением интенсивностей линий 1:1,7:5:1,7:1 (рисунок 33в). Данный спектр представляет собой суперпозицию сигналов ЭПР гидроксиалкильных $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\dot{\text{C}}\text{HOH}$ и макроциклических $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ радикалов.

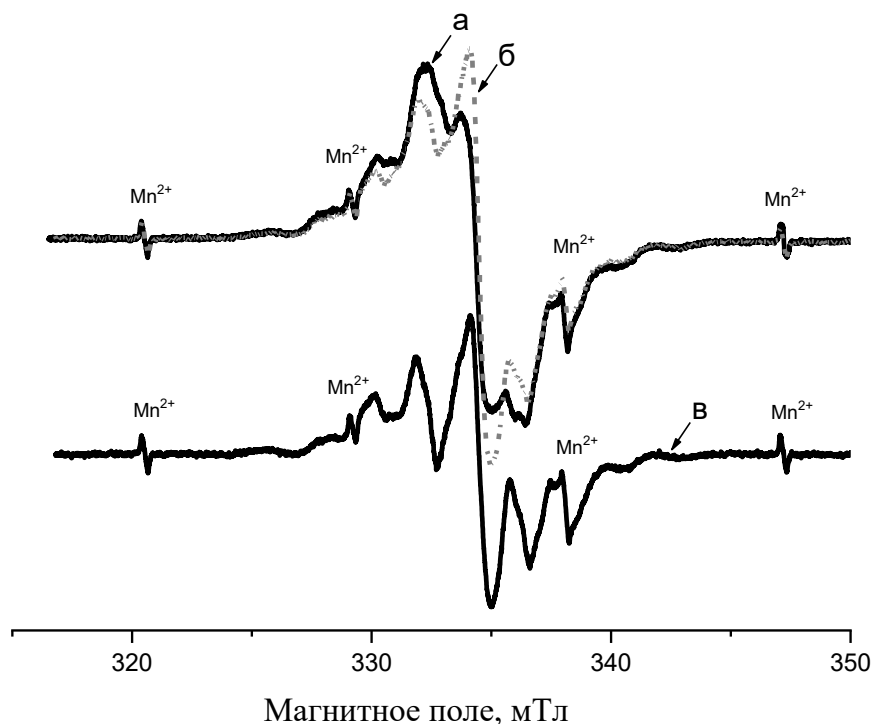


Рисунок 33 – Спектры ЭПР ДтБЦГ18К6 в матрице 1-октанола ($C_{\text{ДтБЦГ18К6}}=1,0$ М, поликристаллические образцы облучены рентгеновским излучением при 77 К): а – исходный спектр непосредственно после облучения, б – спектр после разогрева образца при 150 К (пунктирная линия), в – спектр после разогрева образца при 220 К, соответствующий суперпозиции сигналов $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\dot{\text{C}}\text{HOH}$ и $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ радикалов. Все спектры записаны при 77 К

Принимая во внимание описанные выше результаты пост-радиационного разогрева образца облученного 1-октанола, "исчезающий" при разогреве образца радикал R_x соответствует "серединным" алкильным $\text{R}_1\dot{\text{C}}\text{HR}_2\text{OH}$ радикалам, продукту радиолитического растворителя, тогда как R_y представляет собой смесь макроциклических $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ и гидроксиалкильных $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\dot{\text{C}}\text{HOH}$ радикалов, образовавшихся из ДтБЦГ18К6 и спирта из первичных продуктов и во вторичных процессах (реакции 4.13 и 4.14). Макроциклические радикалы доминируют в составе продукта R_y по следующей причине.

Как было описано выше, они дают "триплетный" сигнал с небиноминальным распределением интенсивностей компонент, в то время как гидроксиалкильным радикалам соответствует квинтет, в котором три центральные линии имеют равную интенсивность (Рисунок 31в и 32в). Таким образом, если бы реакция $R_x \rightarrow R_y$ вела исключительно к образованию $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\dot{\text{C}}\text{HOH}$ радикалов, три линии квинтета (вторая, третья и четвёртая) на рисунке 33в имели бы примерно равную интенсивность.

Из данного результата следует, что в облученном поликристаллическом образце с концентрацией ДтБЦГ18К6 равной 1,0 М наблюдается образование дополнительного количества макроциклических радикалов в результате протекания вторичных реакций, инициируемых взаимодействием алкильных радикалов, генерированных из 1-октанола, с молекулой ДтБЦГ18К6 на пост-радиационной стадии процесса:

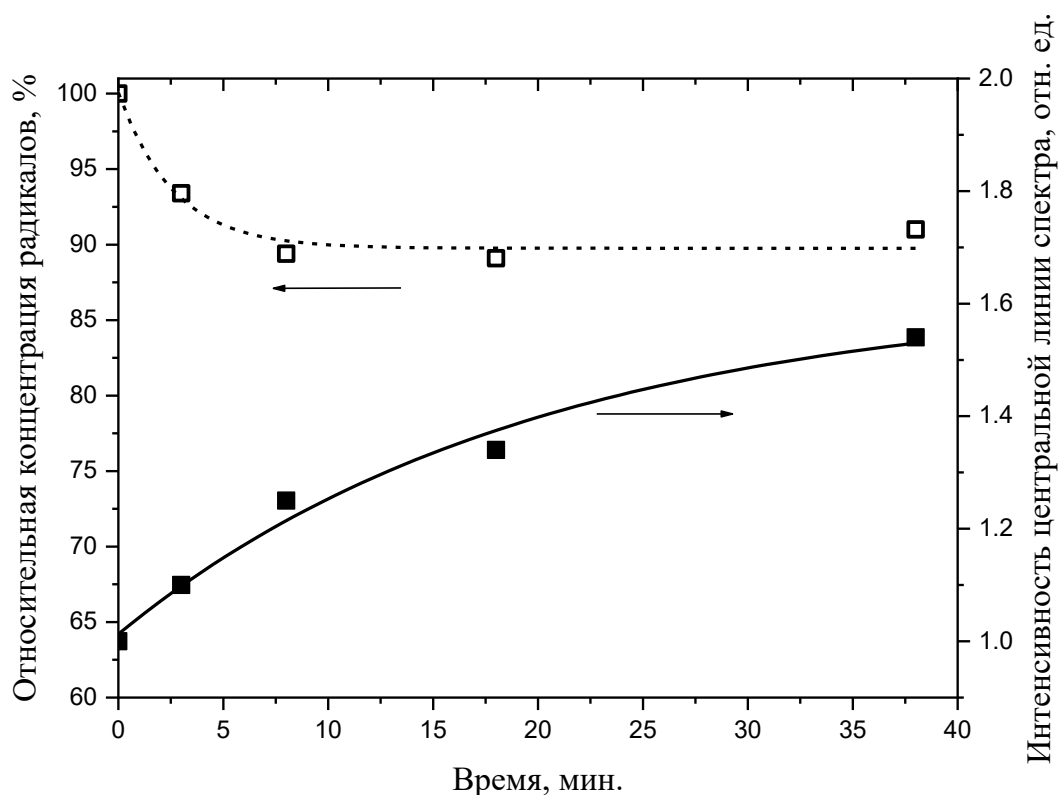
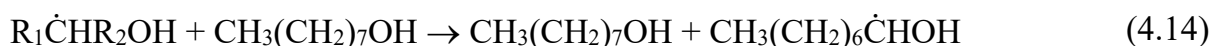
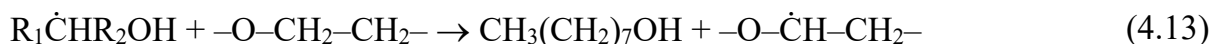


Рисунок 34 – Кинетика гибели радикалов в поликристаллическом образце ДтБЦГ18К6 в матрице 1-октанола ($C_{\text{ДтБЦГ18К6}} = 1,0 \text{ М}$), облучённом при 77 К и разогретом при 150 К,

(□) – суммарная концентрация парамагнитных центров, (■) – интенсивность центральной линии спектра

Другими словами, несмотря на примерное равенство потенциалов ионизации растворителя и растворенного лиганда, в данной системе реализуется вариант косвенного действия излучения на краун-эфир, при котором радикальные продукты радиолиза 1-октанола взаимодействуют с макроциклом, приводя к образованию дополнительного количества радикалов $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ и усилению радиационно-химической деструкции макроциклического компонента.

Следует отметить, что в случае 1,0 М растворов ДтБЦГ18К6 в 1-октаноле морфология замороженных образцов оказывала заметное влияние на реакционную способность стабилизированных радикалов и кинетику их вторичных реакций, инициируемых при пост-радиационном разогреве. Так, с одной стороны, исходный спектр ЭПР облученных *стеклообразных* матриц, полученный быстрым охлаждением исходных растворов в жидком азоте, оказался аналогичен спектру поликристаллического образца (рисунки 33а и 35а).

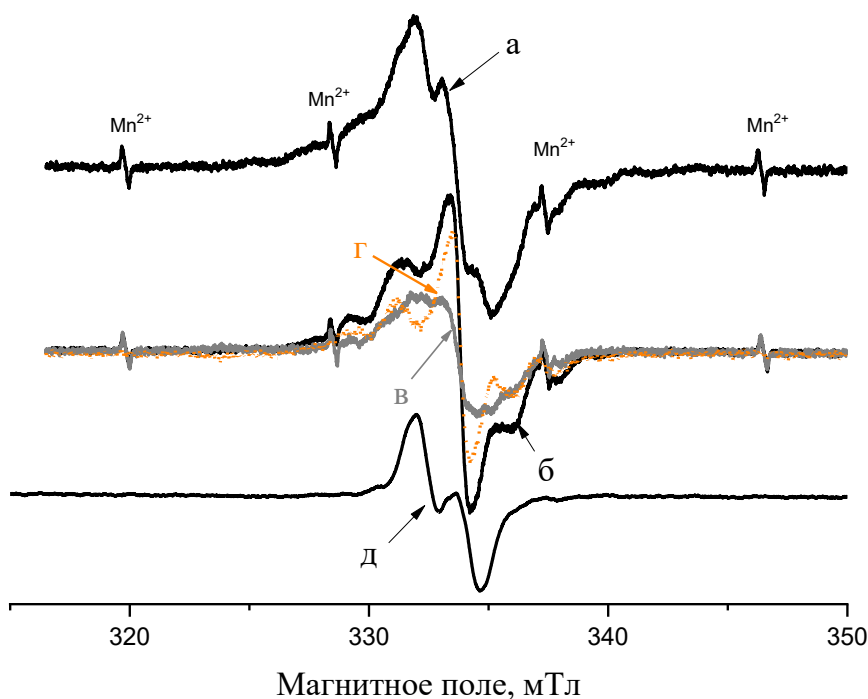


Рисунок 35 – Спектры ЭПР ДтБЦГ18К6 в матрице 1-октанола ($C_{\text{ДтБЦГ18К6}} = 1,0 \text{ М}$, стеклообразные образцы облучены рентгеновским излучением при 77 К): а – исходный спектр непосредственно после облучения, $T_{\text{измер}} = 77 \text{ К}$; б – спектр после разогрева

образца при 150 К, $T_{\text{измер.}}=77$ К; в - спектр после разогрева образца при 190 К, $T_{\text{измер.}}=77$ К; г – разностный спектр (оранжевый пунктир), полученный вычитанием (б) - (в), соответствует суперпозиции сигналов гидроксиалкильных и макроциклических радикалов; д – спектр после разогрева образца при 220 К (соответствует $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$ радикалам), $T_{\text{измер.}}=220$ К

Как и в случае поликристаллической матрицы, повышение температуры образца до 150 К привело к заметному увеличению интенсивности центральной линии спектра (рисунок 35б). Однако, с другой стороны, скорость гибели парамагнитных центров в аморфном образце оказалась выше, хотя более длительное время выдерживания образца при 150 К требовалось для выхода кривой гибели на плато (рисунок 36).

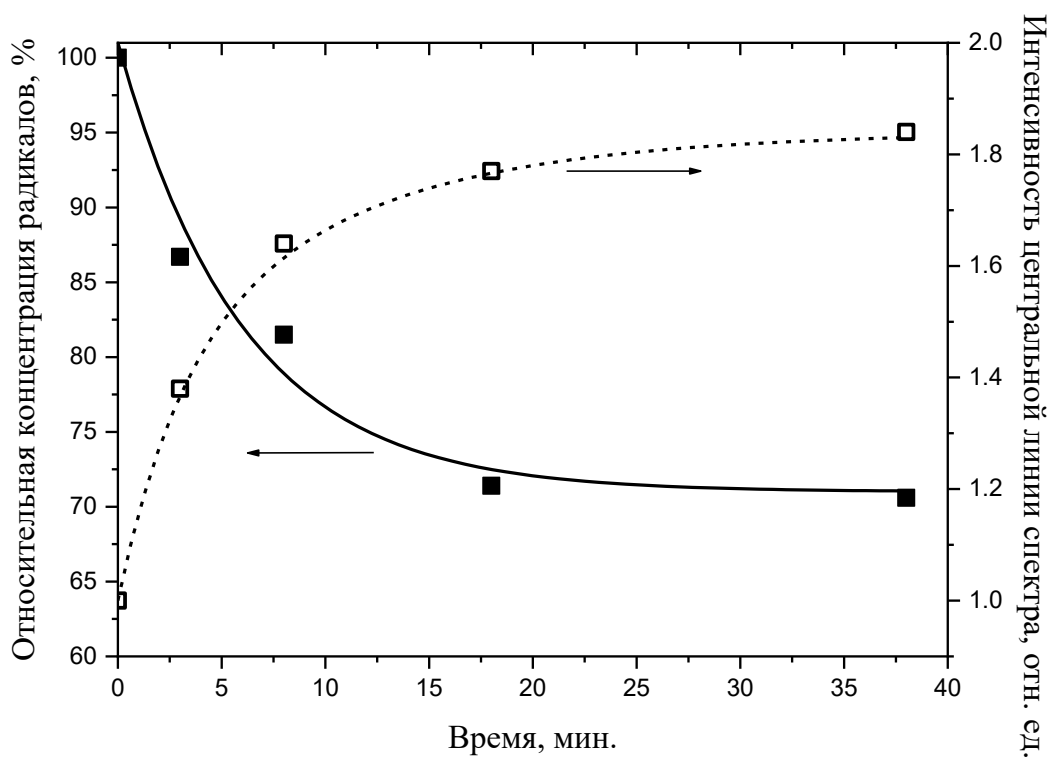


Рисунок 36 – Кинетика гибели радикалов в стеклообразном ДтБЦГ18К6 в матрице 1-октанола ($C_{\text{ДтБЦГ18К6}} = 1,0$ М), облучённом при 77 К и разогретом при 150 К, (■) – суммарная концентрация парамагнитных центров, (□) – интенсивность центральной линии спектра

Еще более существенная разница по сравнению с поликристаллическим образцом наблюдалась при увеличении температуры стеклообразного образца в диапазоне от 150 К до 190 К. В указанном интервале температур наблюдалось резкое падение интенсивности центральной компоненты спектра (рисунок 35в), которое сопровождалось

снижением концентрации радикальных продуктов (более чем на 30% в течение 2 мин.). Разностный спектр (рисунок 35г), полученный вычитанием спектра (в) ($T_{\text{разогр}} = 190 \text{ K}$) из спектра (б) ($T_{\text{разогр}} = 150 \text{ K}$) демонстрирует практически эквидистантный мультиплет с наблюдаемым расщеплением 2,0 мТл. Анализ параметров (наблюдаемого расщепления линий и соотношения их интенсивностей) разностного спектра позволяет сделать заключение, что он, как и в случае радиолитического разложения поликристаллических образцов (рисунок 33в), соответствует суперпозиции сигналов гидроксиалкильных $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\dot{\text{C}}\text{HOH}$ и макроциклических $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ радикалов. Отсюда следует, что показанные на рисунке 35 (б и в) изменения экспериментальных спектров обусловлены гибелью данных частиц. При последующем длительном выдерживании образца при 200 K спектр ЭПР необратимо превратился в дублет ациклических $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$ радикалов с наблюдаемым расщеплением 1,7-1,8 мТл и g-фактором 2,0035 (рисунок 35д). Механизм образования данных частиц был описан ранее (*раздел 3.1*). Следует отметить, что ациклические радикалы в матрице ДтБЦГ18К6/1-октанол обладают высокой устойчивостью в диапазоне температур от 77 K до 220 K. Действительно, интенсивности линий, соответствующих указанным частицам, в ходе выдерживания облученного (77 K) образца при температуре 220 K остаются фактически постоянными (рисунок 37), тогда как общая площадь спектра и, соответственно, общая концентрация радикалов падает [215]. Другими словами, изменения спектров ЭПР, наблюдаемые на данной стадии размораживания облученных образцов, обусловлены гибелью гидроксиалкильных и макроциклических радикалов, при этом концентрация $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$ радикалов остается постоянной. Также можно заключить, что данные частицы, как и в случае радиолитического разложения КЭ, образуются на ранних стадиях процесса радиолитического разложения из первичных макроциклических катион-радикалов, а не в результате протекания вторичных реакций с участием α -гидроксиалкильных $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\dot{\text{C}}\text{HOH}$ и макроциклических $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ радикалов. Устойчивость ациклических радикалов позволяет количественно оценить вклад продуктов разрыва макроцикла в общий состав радикальных продуктов радиолитического разложения и рассчитать их радиационно-химический выход. Он оказался равен 0,6-0,7 частиц/100 эВ, что находится в согласии с величиной, ожидаемой, исходя из правила «аддитивности»:

$$G_{\text{разрыв}} = G_{\text{ДтБЦГ18К6}} \cdot \varepsilon_{\text{ДтБЦГ18К6}} / 2 = 3 \cdot 0,4 / 2 = 0,6, \quad ,$$

где $G_{\text{разрыв}}$ представляет собой радиационно-химический выход радикалов разрыва макроцикла, $G_{\text{ДтБЦГ18К6}}$ – суммарный выход радикалов в "чистом" ДтБЦГ18К6, $\epsilon_{\text{ДтБЦГ18К6}}$ – электронная доля макроцикла в 1,0 М растворе ($\epsilon_{\text{ДтБЦГ18К6}}=0,4$) и коэффициент 2 учитывает вклад (50%) ациклических радикалов в общий состав парамагнитных продуктов, идентифицированных при радиолизе ДтБЦГ18К6 [215].

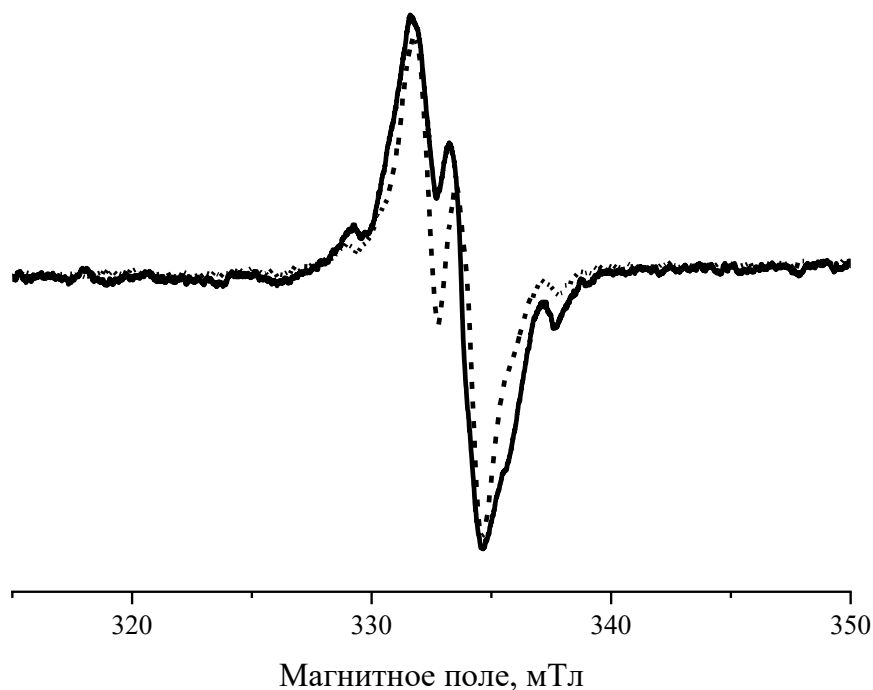


Рисунок 37 – Влияние пост-радиационного разогрева на спектры ЭПР ДтБЦГ18К6 в матрице 1-октанола ($C_{\text{ДтБЦГ18К6}} = 1,0$ М, стеклообразные образцы облучены рентгеновским излучением при 77 К): образец выдержан при 220 К в течение 2 мин (сплошная линия) и 43 мин (пунктирная линия). Спектры записаны при 220 К

Таким образом, при исследовании низкотемпературного (77 К) радиолиза ДтБЦГ18К6 в матрице 1-октанола были обнаружены радикальные продукты, образовавшиеся из растворителя (гидроксильные и "серединные" $R_1\dot{C}HR_2OH$ алкильные радикалы) и краун-эфира (ациклические $-\dot{C}H-C(H)=O$ и макроциклические $O-\dot{C}H-CH_2-$ радикалы). Другими словами, оба компонента облучаемой системы подвергаются радиационно-химическим превращениям под действием ионизирующего излучения, что находится в согласии с ранее опубликованными данными [152, 153]. На ранних стадиях радиолиза вероятность переноса поглощенной энергии между молекулами растворителя и макроциклического лиганда низка вследствие близких

значений их потенциалов ионизации. Ациклические $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$ радикалы образуются исключительно в результате **прямого действия** ионизирующего излучения на краун-эфир, и их вклад в общий состав продуктов пропорционален электронной доле КЭ. Однако на пост-радиационных стадиях процесса наблюдается сверхаддитивное накопление макроциклических радикалов, обусловленное **косвенным действием** излучения. Обнаруженный дополнительный канал инициирован взаимодействием молекулы ДтБЦГ18К6 с продуктом радиолиза 1-октанола – "серединными" алкильными $\text{R}_1\dot{\text{C}}\text{HR}_2\text{OH}$ радикалами.

Соответственно, радиационно-химические превращения, протекающие при облучении замороженных растворов ДтБЦГ18К6 в 1-октаноле, можно проиллюстрировать приведенной ниже схемой 6:

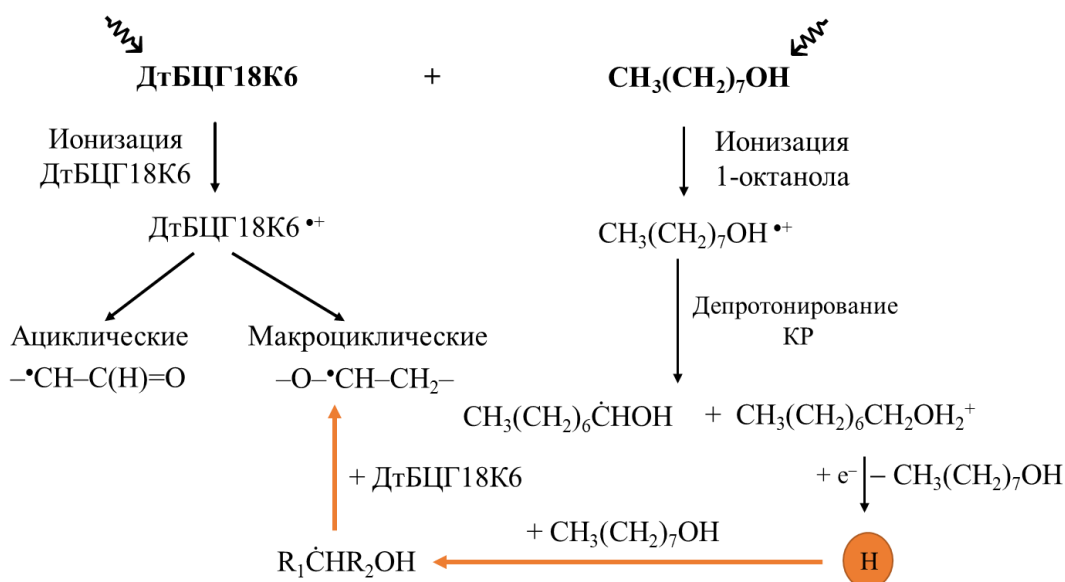


Схема 6 – Радиационно-химические превращения ДтБЦГ18К6 в замороженной матрице 1-октанола

Ключевым фактором радиационной стойкости краун-содержащих систем является сохранение циклической (макроциклической) структуры лигандом под действием ИИ. Оцененное в настоящей работе значение радиационно-химического выхода ациклических радикалов (0,6-0,7 частиц/100 эВ), образующихся после разрыва макроцикла, позволяют считать растворы ДтБЦГ18К6 в 1-октаноле достаточно стабильными.

ГЛАВА 5. КОНФОРМАЦИОННЫЙ И СТЕРЕОИЗОМЕРНЫЙ ЭФФЕКТЫ ПРИ РАДИОЛИЗЕ КОМПЛЕКСОВ ДЦГ18К6 С ХЛОРИДАМИ ЩЗМ

Как правило, при тестировании радиационной стойкости краун-содержащих экстрагентов в качестве объектов исследования используются растворы «свободных», *несвязанных в комплекс* краун-эфиров в традиционных, молекулярных растворителях, таких как хлороформ, толуол, 1-октанол и т.д. [85, 152, 153], или ионных жидкостях [132, 147, 160]. Однако в реальных условиях переработки радиоактивных отходов существенная часть краун-эфира будет присутствовать в виде *комплекса включения* $Me^{n+} \cdot KЭ \cdot A^-_n$, где Me^{n+} представляет собой катион металла, а A^- – анион, например нитрат- или хлорид-ион. Координация катиона в полости КЭ приводит к поляризации донорных атомов кислорода и может существенно повлиять на механизм радиационно-химических превращений макроцикла. Несмотря на это, лишь несколько работ были посвящены исследованию радиолита комплексов КЭ с солями металлов. Так, были определены радиационно-химические выходы конечных продуктов радиолита комплексов ДЦГ18К6 с $Sr(NO_3)_2$ [83] и $(UO_2)(NO_3)_2$ [135]. Было показано, что радиационная стойкость комплекса с нитратом уранила [135] по сравнению со “свободным” ДЦГ18К6 заметно выше, в то время как катион стронция способствовал разрушению макроцикла [83]. Позднее, с использованием методов импульсного радиолита и лазерного фотолита было продемонстрировано влияние природы катиона металла на реакционную способность незамещенных краун-эфиров 15-краун-5 и 18-краун-6 по отношению к радикалам $\cdot NO_3$ [110]. Как уже обсуждалось в обзоре литературы (*подраздел 1.3.1*), авторы процитированной работы ограничились феноменологическим описанием обнаруженного эффекта, а природа и закономерности влияния катиона на механизм радиолита макроцикла изучены не были.

Следует отметить, что изучение радиационно-химических превращений комплексов ДЦГ18К6 с солями щелочноземельных металлов является актуальным как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. С одной стороны, они являются удобными объектами для изучения взаимосвязи между конформацией макроцикла и его радиационной стойкостью к разрыву. Выявление такой закономерности представляет несомненный фундаментальный интерес. Действительно, размер полости 18-членного полиэфирного кольца составляет 2,6-3,2 Å [50], в то время как диаметры катионов Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} равны 1,98 Å, 2,26 Å и 2,70 Å, соответственно. Диаметр катиона Ca^{2+}

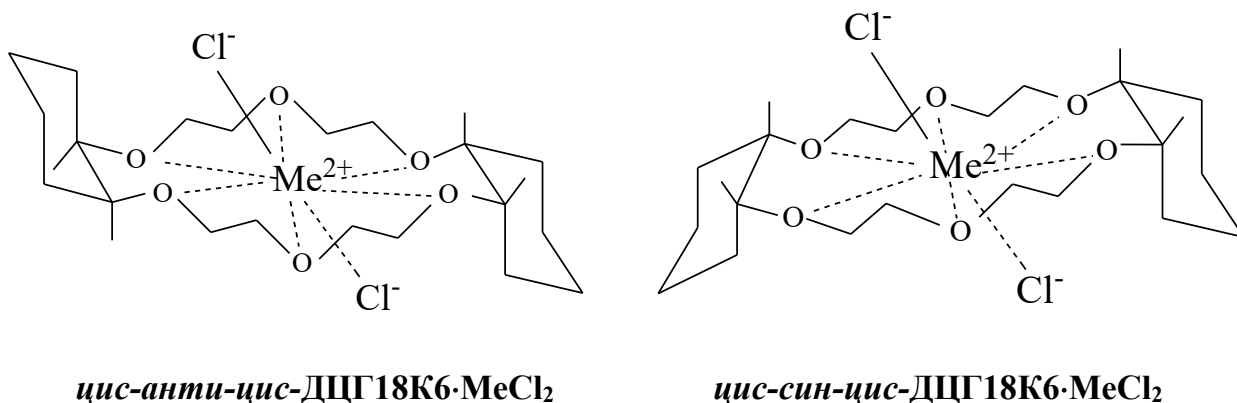
существенно меньше размера полости ДЦГ18К6, и его координация требует существенной реорганизации полиэфирного кольца в процессе комплексообразования, в результате чего макроцикл принимает искаженную, несимметричную конформацию [68, 246]. Напротив, размеры катиона Ba^{2+} и полости данного макроцикла соответствует друг другу, и образующийся комплекс имеет высокоупорядоченную симметричную (D_{3d}) структуру [71, 246]. Таким образом, варьируя катион ЩЗМ металла можно менять энергию его взаимодействия с донорными атомами полиэфирного кольца и “настраивать” конформацию макроцикла в достаточно широком диапазоне. Взаимодействие макроцикл/катион можно отслеживать экспериментально, используя ИК-спектроскопию. В частности, полосы поглощения, соответствующие асимметричным валентным колебаниям C–O–C звеньев полиэфирного кольца ($\nu_{as}(C-O-C)$), в ИК спектрах КЭ и их комплексов с солями металлов являются интенсивными, конформационно чувствительными и информативными для анализа [247, 248].

С другой стороны, понимание особенностей радиоллиза комплексов ДЦГ18К6 с солями ЩЗМ позволяет моделировать и прогнозировать механизм деструкции макроциклических компонентов экстрагентов в реальных условиях переработки жидких радиоактивных отходов, поскольку катионы Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} в данных отходах присутствуют в граммовых количествах (таблица 8, подраздел 1.3.1). Комплексообразующая способность 18-членных макроциклов по отношению к катионам стронция и бария примерно равна – для *цис-син-цис*-ДЦГ18К6 соответствующие логарифмы константы комплексообразования ($\log K$) в воде составляют 3,24 и 3,57 [223]. Это приводит к конкуренции Sr^{2+} и Ba^{2+} за макроцикл в процессе экстракции. С катионами кальция ситуация иная. Экстрагируемость Ca^{2+} существенно ниже, чем Sr^{2+} . Однако для ряда систем их содержание в водной фазе может более чем на порядок превышать концентрацию катионов стронция (таблица 8). В результате, при экстракционном извлечении радионуклида ^{90}Sr макроциклические комплексы с катионами кальция и бария также будут присутствовать в органической фазе и подвергаться воздействию ионизирующего излучения.

В качестве анионного компонента комплексов ДЦГ18К6 в данной части настоящей работы был выбран хлорид-анион. Cl^- не дает полос поглощения в конформационно-чувствительных областях ИК-спектров комплексов в отличие от других анионов, представляющих радиохимический интерес, таких как NO_3^- или NTf_2^- . Это упрощает

интерпретацию экспериментальных колебательных спектров и позволяет корректно провести конформационный анализ. Кроме того, спектры ЭПР и механизмы образования основных парамагнитных продуктов радиолиза хлоридов ЩЗМ были детально описаны [249, 250].

Исходя из изложенного выше, для изучения влияния конформации и стереоизомерии макроцикла ДЦГ18К6 на механизм его радиационно-химических превращений были синтезированы комплексы хлоридов ЩЗМ с *цис-син-цис*- и *цис-анти-цис*-изомерами ДЦГ18К6 [184, 186], формулы которых представлены ниже:

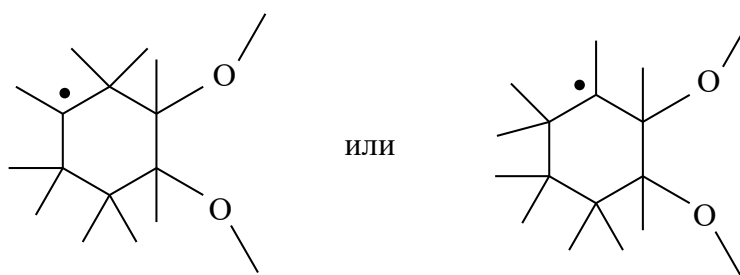


В приведенных выше формулах катионы Me^{2+} представляют собой Ca^{2+} , Sr^{2+} или Ba^{2+} .

5.1 Радикальные продукты радиолиза стереоизомерных комплексов ДЦГ18К6·MeCl₂

Спектры ЭПР радикалов, стабилизированных в стереоизомерных (*цис-син-цис*- и *цис-анти-цис*-изомерия) комплексах ДЦГ18К6 с хлоридами ЩЗМ после облучения поглощенными дозами 10-70 кГр при 77 К [184, 186], представляют собой уширенные, неэквидистантные “триплеты” с наблюдаемым расщеплением 1,8-1,9 мТл и $g \approx 2,0037$, на которые наложен плохо разрешенный сигнал с общей шириной ~ 12 мТл (рисунок 38, черные сплошные линии). Следует подчеркнуть, что указанные спектроскопические параметры характерны для сигналов С-центрированных радикалов, образовавшихся из макроциклического компонента комплекса. Разогрев облученных образцов в течение 1-2 мин при повышенных температурах (298 К или 333 К) приводит к необратимому исчезновению крайних компонент с $\Delta B \approx 12$ мТл (рисунок 38, черные пунктирные линии), которое сопровождалось резким снижением общей концентрации радикалов (рисунок 39). Эта тенденция была обнаружена для всех исследованных в настоящей работе

соединений ДЦГ18К6·MeCl₂. Разностный спектр, полученный вычитанием спектра, зарегистрированного после разогрева, из исходного, выглядит как хорошо разрешенный секстет с наблюдаемым расщеплением линий 2,0-2,6 мТл (рисунок 38 (а) и (в), оранжевые точечные пунктиры). Он соответствует радикальному продукту **R₁**, исчезающему на начальной стадии пост-радиационных превращений облученных комплексов (пост-радиационная стадия радиолиза). Общая ширина ($\Delta B \approx 12$ мТл) и наблюдаемое сверхтонкое расщепление линий позволяют приписать данный разностный спектр радикалам циклогексильного типа ($-\text{O}^{\bullet}(\text{C}_6\text{H}_9)-\text{O}-$) [114, 186]:



R₁ или $-\text{O}^{\bullet}(\text{C}_6\text{H}_9)-\text{O}-$

Приведенная интерпретация хорошо согласуется со спектроскопическими параметрами циклогексильных радикалов ($a(\text{H}\alpha)=2,14$ мТл; $a(2\text{H}\beta_{\text{акс}})=4,14$ мТл и $a(2\text{H}\beta_{\text{экв}})=0,53$ мТл, сообщенными в работе [251]. Таким образом, радикалы циклогексильного типа **R₁** образуются в макроциклических комплексах непосредственно в момент облучения при 77 К и исчезают на начальной пост-радиационной стадии радиолиза, инициируемой при повышении температуры образцов. Механизм образования данных частиц будет обсужден ниже.

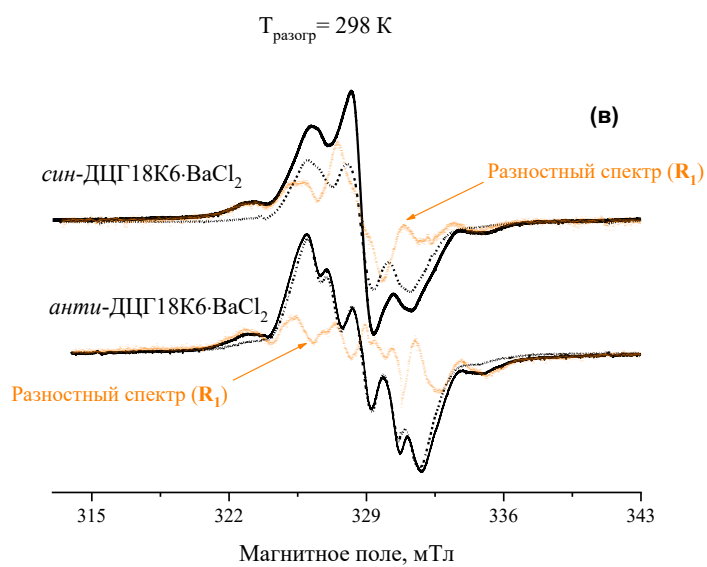
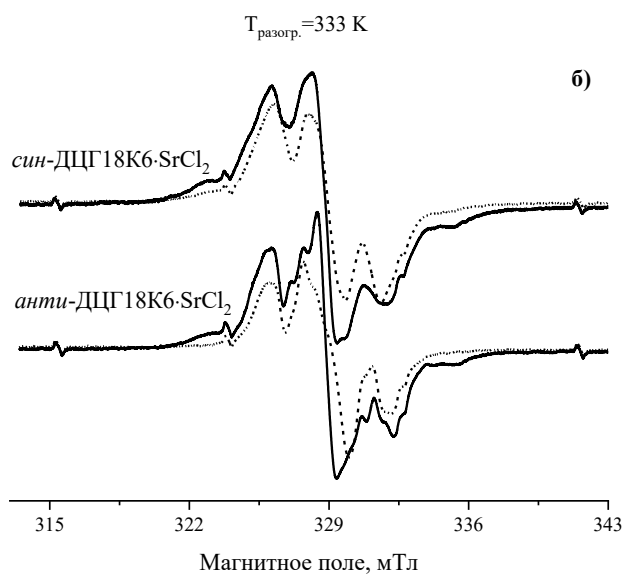
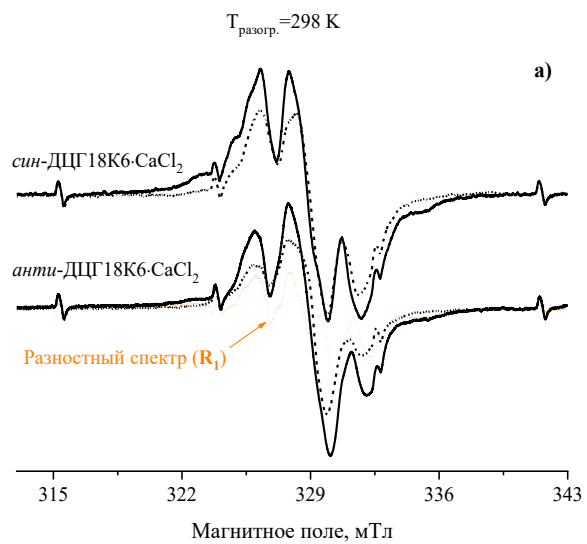


Рисунок 38 – Спектры ЭПР *цис-син-цис*- и *цис-анти-цис*-комплексов ДЦГ18К6·CaCl₂ (а), ДЦГ18К6·SrCl₂ (б) и ДЦГ18К6·BaCl₂ (в), облученных при 77 К и подвергнутых пост-радиационному разогреву. Сплошные черные линии представляют собой исходные спектры; пунктирные линии черного цвета – спектры после разогрева облученных образцов в течение 2 мин; оранжевые точечные пунктиры - разностные спектры (соответствуют радикалам циклогексильного типа, см. текст), увеличенные в 4 (*син*-изомер) и 3 раза (*анти*-изомер). Температуры разогрева образцов показаны на рисунке. Поглощенная доза составляла 80 кГр, T_{обл}=T_{измер}=77 К

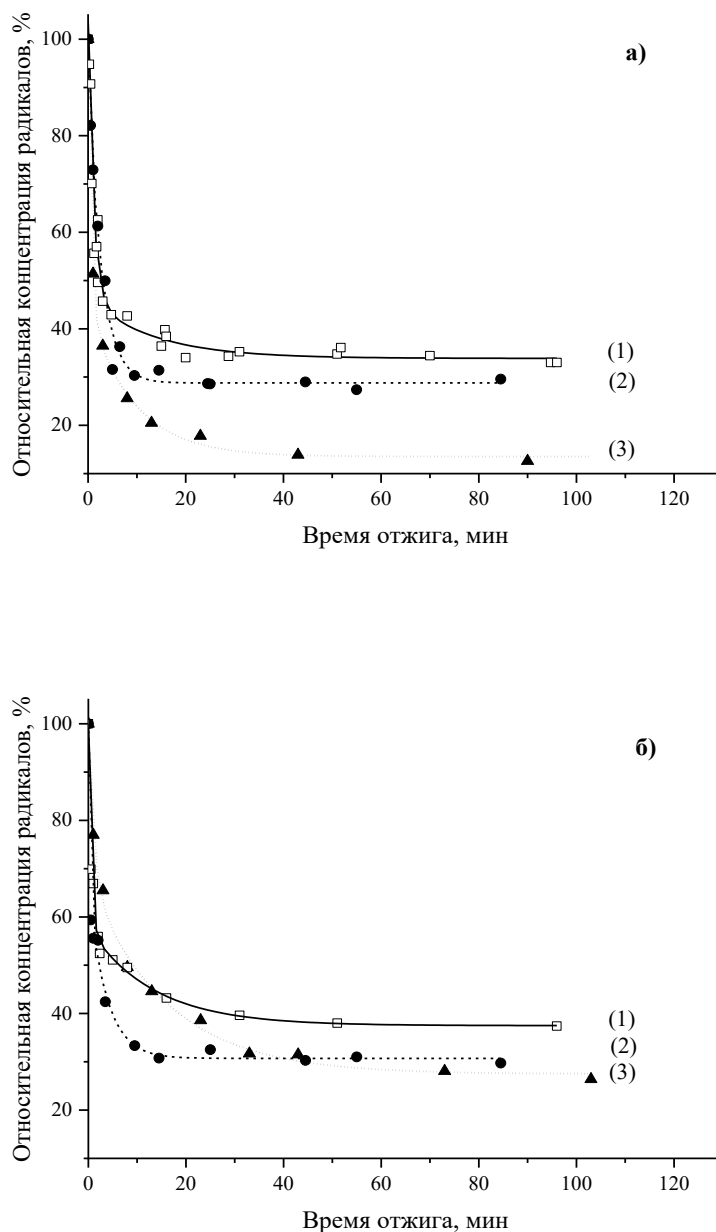


Рисунок 39 – Кинетика гибели радикалов в комплексах *цис-син-цис*-ДЦГ18К6·MeCl₂ (а) и *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6·MeCl₂ (б), подвергнутых разогреву: (1) ДЦГ18К6·CaCl₂, T_{разогр.}=298 К, (2) ДЦГ18К6·SrCl₂, T_{разогр.}=333 К и (3) ДЦГ18К6·BaCl₂, T_{разогр.}=333 К. Поглощенная доза составляла 80 кГр

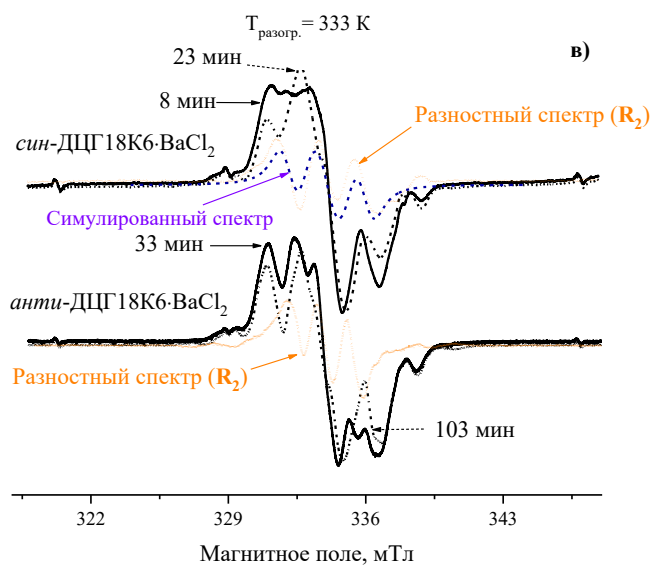
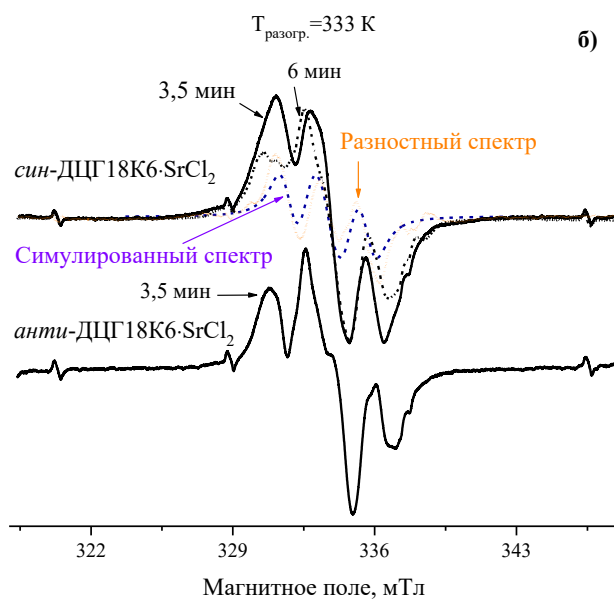
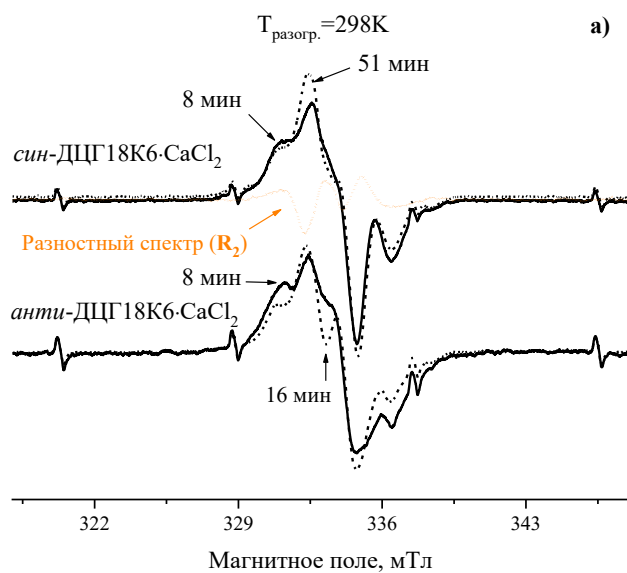


Рисунок 40 – Спектры ЭПР облученных стереоизомерных ДЦГ18К6·CaCl₂ (а), ДЦГ18К6·SrCl₂ (б) и ДЦГ18К6·BaCl₂ (в) комплексов, подвергнутых разогреву. Температуры и времена разогрева облученных образцов приведены на рисунке.

Разностные спектры (оранжевый точечный пунктир) соответствуют сигналу макроциклических $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{O}-$ радикалов, исчезающих в ходе данной стадии разогрева образцов. Симулированный без учета анизотропии спектр макроциклических радикалов (синий пунктир) был получен с использованием следующих констант сверхтонкой структуры: $a(\text{H}_\alpha)=1,6$ мТл, $a(\text{H}_{\beta 1})=2,0$ мТл и $a(\text{H}_{\beta 2})=0,4$ мТл. Поглощенная доза составляла 80 кГр, $T_{\text{обл.}}=T_{\text{измер.}}=77$ К

Продолжение разогрева облученных комплексов после полного исчезновения радикалов **R**₁ (времена разогрева превышали 2 мин) привело к дальнейшим необратимым изменениям спектров ЭПР (рисунок 40), сопровождающимся снижением общей концентрации парамагнитных центров (рисунок 39). Разностные спектры, полученные с использованием процедуры вычитания, аналогичной описанной выше, представляли собой хорошо разрешенные “триплеты” с наблюдаемым расщеплением $\sim 1,9$ мТл и g-фактором $\sim 2,003$ (рисунок 40, оранжевые точечные пунктиры). Другими словами, на данной стадии пост-радиационных превращений в комплексах ДЦГ18К6·MeCl₂ протекала гибель парамагнитных продуктов **R**₂, которым соответствует “триплетный” разностный спектр. Спектроскопические параметры сигнала **R**₂ идентичны параметрам макроциклических радикалов $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ ($a(\text{H}_\alpha)=1,6$ мТл, $a(\text{H}_{\beta 1})=2,0$ мТл и $a(\text{H}_{\beta 2})=0,4$ мТл), которые были идентифицированы в облученных краун-эфирах и их растворах во фреонах [113], воде [221] и ионных жидкостях [115]. Существенное снижение суммарной концентрации парамагнитных центров (**[R_Σ]**) на этой пост-радиационной стадии (рисунок 39) свидетельствует о значительном вкладе макроциклических радикалов $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ в общий состав радикальных продуктов, стабилизированных в облученных макроциклических комплексах.

Параллельно с исчезновением триплетного сигнала в экспериментальных спектрах ЭПР (рисунки 40 и 41) постепенно появлялся “секстет” с наблюдаемым расщеплением 1,6-2,0 мТл, g-фактором 2,0037 и общей шириной $\Delta B \approx 10$ мТл (продукт **R**₃). Крайние компоненты данного сигнала, который, в конечном счете, стал основным в спектрах ЭПР всех исследованных комплексов ДЦГ18К6·MeCl₂, отмечены стрелками “А” на рисунке 41(а и б) [184].

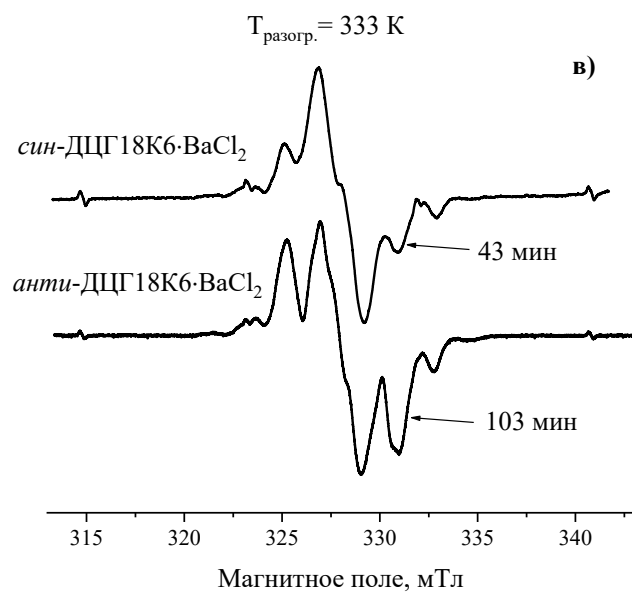
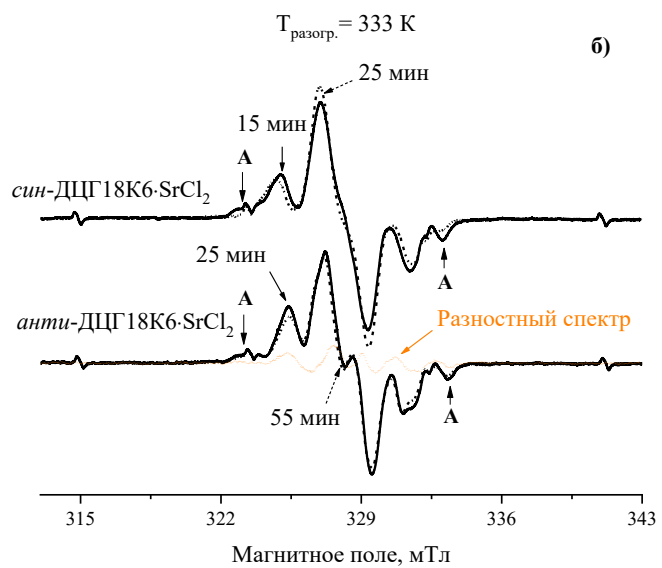
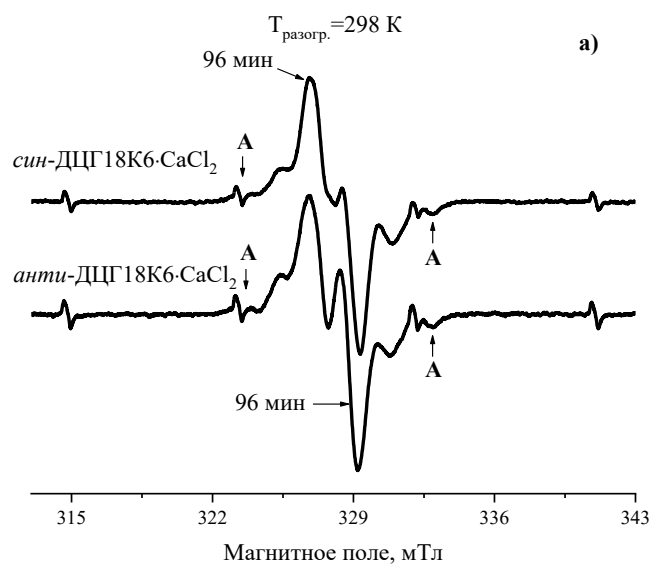


Рисунок 41 – Спектры ЭПР ациклических радикалов, оставшихся в спектрах ЭПР облученных стереоизомерных комплексов ДЦГ18К6·CaCl₂ (а), ДЦГ18К6·SrCl₂ (б) и ДЦГ18К6·BaCl₂ (в) после разогрева. Стрелками "А" показаны крайние компоненты сигнала радикалов **R₃**. Температуры и времена разогрева показаны на рисунке.

Поглощенная доза составляла 80 кГр, T_{обл.}=T_{измер.}=77 К

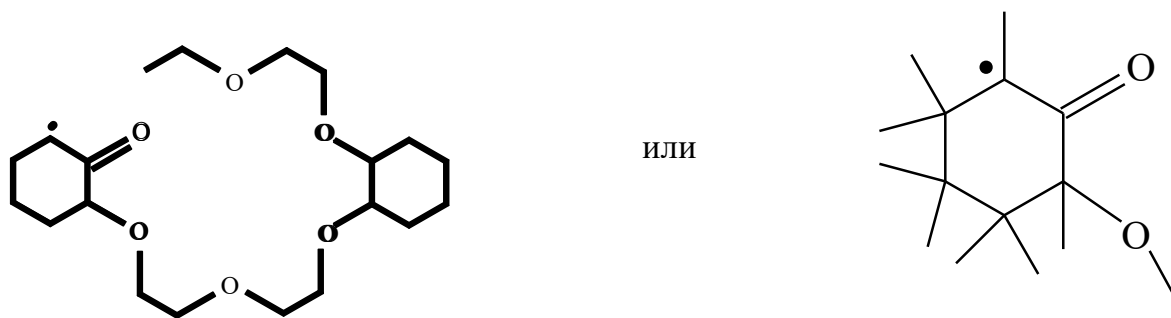
Принимая во внимание, что при временах разогрева, превышающих 50 мин, суммарная концентрация парамагнитных центров остается практически постоянной (выход кривых гибели радикалов на участки «плато», рисунок 39), можно сделать вывод о высокой устойчивости радикалов **R₃** при температурах разогрева, приведенных на рисунке 41.

5.2 Влияние катиона металла на пост-радиационный разрыв макроцикла

Следует подчеркнуть, что отсутствие шести-линейного сигнала с наблюдаемым расщеплением 1,7 мТл, обнаруженного в спектрах облученных комплексов ДЦГ18К6·MeCl₂ и соответствующего радикалам **R₃**, в спектрах ЭПР незамещенных краун-эфиров [113], ДЦГ18К6 [114], ДтБЦГ18К6 [215] и, как будет показано в следующей ниже главе 6, комплексов 18К6 с солями ЩЗМ [181], позволяет заключить [114, 186], что:

- данный промежуточный продукт образуется за счет специфического взаимодействия катионов Me²⁺ с полиэфирным кольцом ДЦГ18К6;
- неспаренный спин локализован на атоме углерода циклогексильной группы.

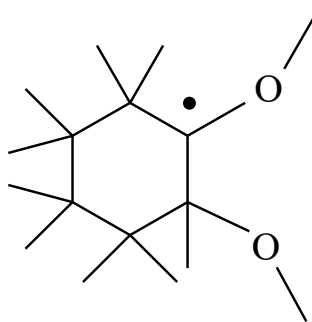
Сдвиг g-фактора в спектре **R₃** в меньшее магнитное поле относительно сигнала стабилизированного электрона ($\Delta g \approx 0,0014$) свидетельствует о наличии карбонильного кислорода в структуре радикала, а многокомпонентный характер спектра обусловлен сверхтонким расщеплением на атомах водородах в α - и β -положении относительно локализации радикального центра. Это позволяет однозначно приписать **R₃** радикалам циклогексанонильного типа, которые образуются в результате разрыва связи С–О, находящейся в β -положении относительно циклогексильной группы:



Радикал циклогексанонильного типа (**R₃**)

Циклогексанонильные радикалы, демонстрирующие шестилинейный ЭПР-сигнал с аналогичным наблюдаемым расщеплением ($a(\text{H}_\alpha) = 1,80$ мТл и $a(2\text{H}_\beta) = 3,30$ мТл), были идентифицированы ранее при радиолизе циклогексанона и его алкилзамещенных производных [252, 253]. Образование циклогексанонильных радикалов также было обнаружено при исследовании вторичных радикальных реакций, протекающих в облученном 1,2-циклогександиоле [254], причем было показано, что их прекурсорами являются радикалы α -алкоксициклогексильного типа с локализацией спиновой плотности на атоме углерода циклогексильного кольца в α -положении по отношению к атому кислорода.

Таким образом, из анализа полученных спектров ЭПР и литературных данных следует, что прекурсором **R₃** является радикал **R₄**, имеющий следующую структуру [114, 186]:



α -Алкоксициклогексильный радикал (**R₄**)

В соответствии с полученными в настоящей работе результатами, превращение α -алкоксициклогексильных радикалов (**R₄**) в циклогексанонильные (**R₃**) происходит в ходе внутримолекулярной перегруппировки, сопровождающейся разрывом полиэфирной связи макроцикла (схема 7). Эту перегруппировку можно описать как двухстадийный

процесс, на первой стадии которого происходит разрыв полиэфирной связи с образованием концевой радикала $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ и карбонильной группы. Данная стадия обусловлена возмущающим действием катиона ЦЗМ (Me^{2+}), инициирующим поляризацию атомов кислорода и ослабление полиэфирных связей $\text{C}-\text{O}$ в радикале **R**₄. На второй стадии протекает перенос H-атома из β -положения по отношению к атому кислорода на концевую метиленовую группу с образованием радикалов **R**₃ циклогексанонильного типа. Благодаря сопряженной структуре эти радикалы достаточно стабильны в облученных комплексах состава ДЦГ18К6· MeCl_2 даже при комнатной температуре, и, как правило, их исчезновение наблюдается при температуре образцов выше 333 К [184].

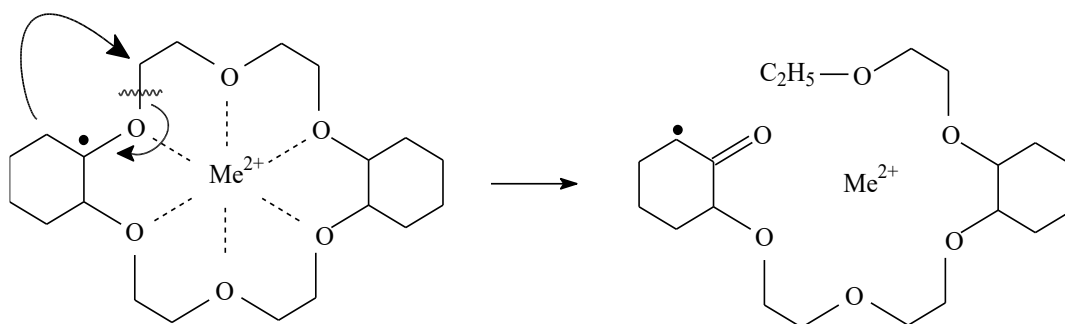


Схема 7 – образование радикалов циклогексанонильного типа

При анализе спектров ЭПР, представленных на рисунках 40 и 41, обнаруживается рост интенсивности линий, соответствующих сигналу радикала **R**₃ (стрелки "А" на рисунке 41(а и б)), с увеличением времени пост-радиационного разогрева образцов. Для объяснения этой тенденции логичным представляется рассмотреть два варианта. В первом – образование радикалов циклогексанонильного типа происходит *на химических стадиях радиолиза* комплекса, данные парамагнитные продукты содержатся в образце непосредственно после облучения при 77 К и, соответственно, секстет присутствует в исходных спектрах ЭПР, представленных на рисунке 38. Однако в результате уширения спектральных линий, характерного для твердотельных образцов, он замаскирован сигналами циклогексильных (**R**₁) и макроциклических (**R**₂) радикалов вплоть до их полного исчезновения во вторичных радикальных реакциях:



В таком случае при разогреве образцов будет наблюдаться постепенное снижение общей концентрации радикальных продуктов (связанное с гибелью R_1 и R_2 в ходе реакции 5.1), сопровождающееся увеличением интенсивности линий радикалов R_3 в экспериментальных спектрах ЭПР.

Во втором варианте радикалы R_3 представляют собой новый продукт, который не образуется в момент облучения, а является результатом протекания вторичных радикальных реакций, инициированных *на пост-радиационных стадиях* радиолиза при разогреве облученного образца (схема 7). Тогда необратимое изменение спектров ЭПР будет происходить при фактически постоянной общей концентрации радикальных продуктов.

Анализ кинетики гибели радикалов (рисунок 42 и 43) обеспечивает убедительное доказательство реализации второго варианта – на пост-радиационной стадии радиолиза комплексов ДЦГ18К6 с хлоридами ЩЗМ возникает новый канал разрыва макроцикла, ведущий к образованию радикалов циклогексанонильного типа R_3 [184]. На кинетических кривых, полученных *цис-син-цис*-ДЦГ18К6·CaCl₂ (рисунок 42), *цис-син-цис*-ДЦГ18К6·SrCl₂ и *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6·SrCl₂ (рисунок 43), символы "●" и "○" относятся к общей концентрации радикалов (R_Σ), а "□" и "◻" представляют собой интенсивности крайней высокопольной компоненты спектра ЭПР (отмеченной стрелками "А" на рисунке 41), приписанного R_3 . Оказалось, что концентрация циклогексанонильных радикалов в случае комплекса *цис-син-цис*-ДЦГ18К6·CaCl₂ возростала в 2 раза при увеличении времени разогрева от 20 мин до 96 мин, в то время суммарная концентрация радикалов в этом диапазоне оставалась практически постоянной. Те же тенденции наблюдались для стереоизомерных комплексов ДЦГ18К6·SrCl₂ при времени разогрева от 6 до 20 мин (рисунок 43). При дальнейшем увеличении времени разогрева данных комплексов ($\tau > 20$ мин, $T_{\text{разогр}} = 333$ К) интерпретация спектров существенно осложняется вследствие гибели радикалов R_3 во вторичных пост-радиационных реакциях.

При анализе рисунка 41 обращает на себя внимание то, что 3 и 4 компоненты (две центральные линии) существенно более интенсивные по сравнению с другими линиями спектра. Данная особенность, наиболее ярко проявленная в спектрах комплексов ДЦГ18К6·CaCl₂ и ДЦГ18К6·SrCl₂ с *цис-син-цис*-изомерией макроцикла, свидетельствует о заметном вкладе дублетного сигнала, который соответствует еще одному

парамагнитному продукту радиолитического разложения, радикалам (R_5), в центральную часть экспериментальных спектров.

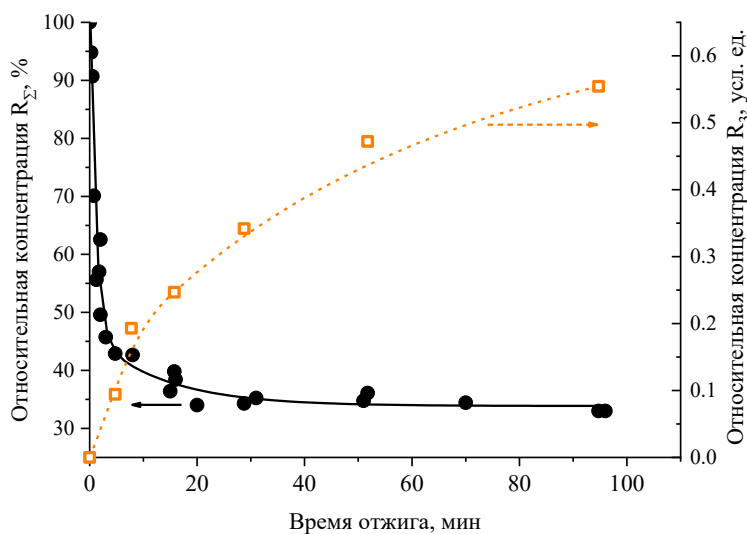


Рисунок 42 – Зависимость концентрации R_Σ (●) и R_3 (□) от времени разогрева облученного комплекса *цис-син-цис*-ДЦГ18К6·CaCl₂. Температура разогрева составляла 298 К, поглощенная доза - 80 кГр. Значения концентраций R_Σ и R_3 были нормализованы с использованием сигналов стандарта Mn^{2+}

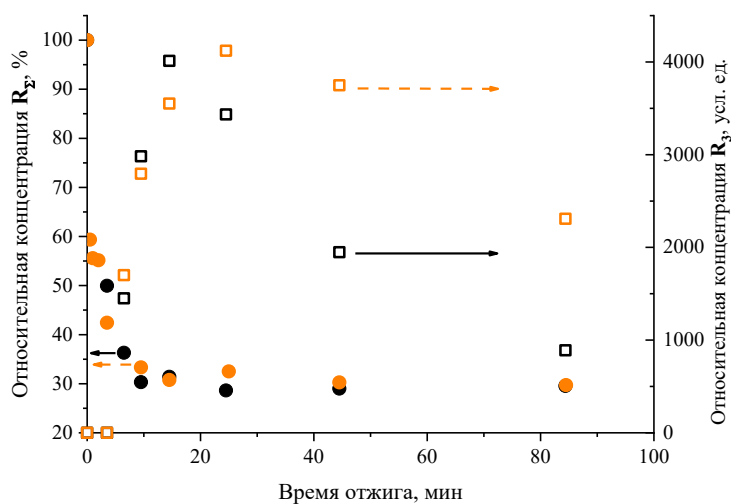


Рисунок 43 – Зависимость концентрации R_Σ (●, ○) и R_3 (□, □) от времени разогрева комплексов *цис-син-цис*-ДЦГ18К6·SrCl₂ (символы черного цвета) и *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6·SrCl₂ (символы оранжевого цвета) при 333 К. Поглощенная доза составляла 80 кГр. Значения концентраций R_Σ и R_3 были нормализованы с использованием сигналов стандарта Mn^{2+}

Данный вывод иллюстрируется рисунком 44, на котором представлены спектры ЭПР *цис-син-цис*- и *цис-анти-цис*-комплексов ДЦГ18К6·BaCl₂, отличающиеся вкладом

"дублетного" сигнала (разностный спектр). Параметры дублета близки константам СТВ и g -фактору спектра ациклических радикалов $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$, которые образуются в "свободном" краун-эфире при прямом действии ионизирующего излучения [113, 180]. Таким образом, после длительного разогрева облученных комплексов ДЦГ18К6, приводящего к гибели радикалов циклогексильного, макроциклического и α -алкоксициклогексильного типа, экспериментальные спектры описываются суперпозицией сигналов парамагнитных продуктов раскрытия цикла, образующихся на пост-радиационной стадии радиолиза (R_3) из прекурсора R_4 (схема 7) и на ранних стадиях радиолиза (R_5) непосредственно из первичных макроциклических катион-радикалов $\text{ДЦГ18К6}^{+\bullet}$ в возбужденном состоянии (см. *раздел 5.3* ниже, реакция 5.4").

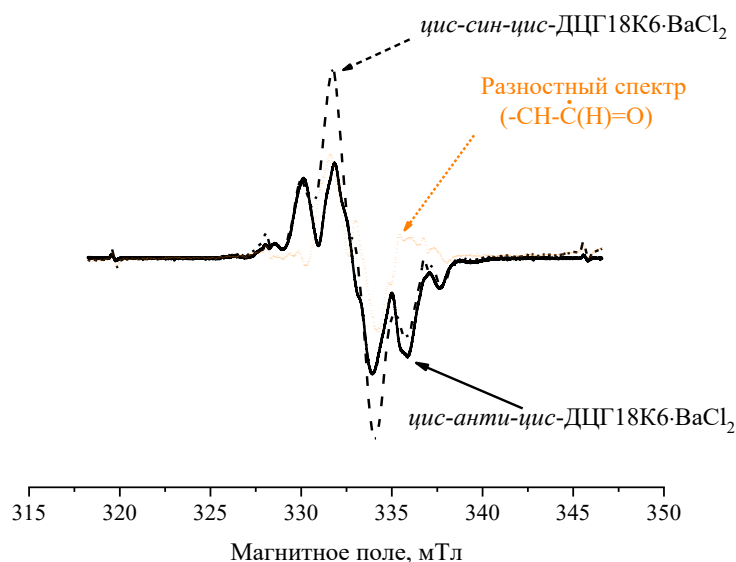


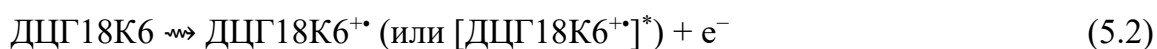
Рисунок 44 – Спектры ЭПР парамагнитных продуктов разрыва макроцикла, образовавшихся в *цис-син-цис*-ДЦГ18К6·BaCl₂ (пунктирная линия черного цвета) и *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6·BaCl₂ (сплошная линия черного цвета). Спектры записаны после разогрева облученных образцов при 333 К в течение 43 и 103 мин, разностный спектр (точечный пунктир оранжевого цвета) соответствует радикалам $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$. Спектры были нормализованы по 1, 2, 5, и 6 компонентам стандарта Mn^{2+}

Из изложенных в настоящей части диссертационной работы результатов следует, что механизмы радиационно-химических превращений макроциклических комплексов ДЦГ18К6·MeCl₂ и "свободного" ДЦГ18К6 отличаются тем, что включение катиона Me^{2+} в макроциклическую полость ДЦГ18К6 инициировало появление нового канала деструкции макроцикла, протекающего на пост-радиационных стадиях радиолиза.

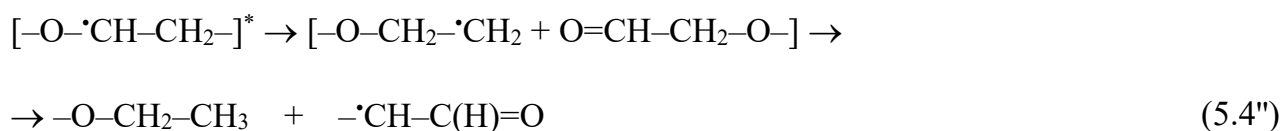
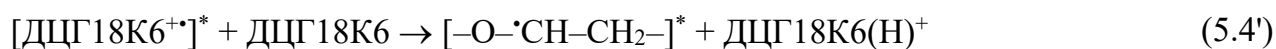
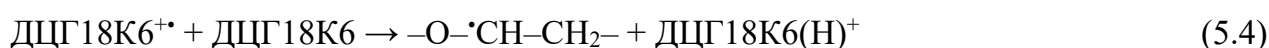
Данный канал обусловлен возмущающим действием катиона ЦЗМ на структуру ДЦГ18К6 и приводит к образованию радикалов циклогексанонильного типа.

5.3 Механизм радиационно-химических превращений комплексов ДЦГ18К6·MeCl₂

Комплексы ДЦГ18К6·MeCl₂ представляют собой тройные системы, в которых два компонента, анионы и макроцикл, подвергаются ионизации под действием ИИ, в результате чего образуются макроциклические катион-радикалы, атомарный хлор и вторичные электроны. Указанный процесс иллюстрируется реакциями 5.2 и 5.3:



Первичные катион-радикалы ДЦГ18К6⁺ в основном и возбужденном состояниях взаимодействуют с нейтральной молекулой КЭ с образованием макроциклических радикалов –О·СН–СН₂– (реакция депротонирования 5.4), ациклических –·СН–С(Н)=О радикалов (реакции 5.4' и 5.4'') и макроциклических катионов ДЦГ18К6(Н⁺). Последующая нейтрализация макроциклических катионов вторичными электронами в реакции 5.5 дает нейтральную молекулу и атомарный водород, который, в свою очередь, инициирует образование радикалов –О·СН–СН₂– и –О·(С₆Н₉)–О– посредством реакций 5.6 и 5.7 [114, 184, 186]:



Специфической особенностью радиолиза комплексов ДЦГ18К6·MeCl₂ является более низкая доля ациклических радикалов –·СН–С(Н)=О (**R**₅) в общем составе продуктов

по сравнению с деструкцией "свободного" ДЦГ18К6. Данный эффект особенно ярко выражен для стереоизомерных комплексов ДЦГ18К6·BaCl₂ [184, 186]. В общем случае, отсутствие заметных изменений в спектрах ЭПР (рисунок 41) и характер кинетических данных, представленных на рисунках 39, 42 и 43, свидетельствуют, что радикалы раскрытия цикла **R**₃ и **R**₅ стабильны при температурах разогрева облученных образцов (в диапазоне 298-333 К в зависимости от катиона ЩЗМ, включенного в макроциклическую полость). По участкам выхода кинетических кривых на "плато" (рисунок 39 (а и б)) были определены суммарные относительные доли радикалов разрыва $\Sigma(\mathbf{R}_3 + \mathbf{R}_5)$ в общем составе продуктов радиолиза. Эти данные представлены в таблице 16. Оказалось, что относительный выход разрыва макроцикла ($\Sigma(\mathbf{R}_3 + \mathbf{R}_5)$) в облученных комплексах соизмерим с долей радикалов $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$ (**R**₅) в ДЦГ18К6 (таблица 16). Более того, принимая во внимание существенный вклад сигнала **R**₃ (секстет) в экспериментальные спектры ЭПР (рисунок 41), можно сделать вывод, что $[\mathbf{R}_5^{\text{комплекс}}] < [\mathbf{R}_5^{\text{ДЦГ18К6}}]$, где $[\mathbf{R}_5^{\text{комплекс}}]$ и $[\mathbf{R}_5^{\text{ДЦГ18К6}}]$ представляют собой относительные концентрации ациклических $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$ радикалов в комплексе и "свободном" ДЦГ18К6, соответственно. Другими словами, реакции 5.4'–5.4'', вызывающие разрыв макроцикла на ранних стадиях радиолиза комплексов ДЦГ18К6·MeCl₂, по сравнению с радиолизом свободного макроцикла, «подавлены». Причина обнаруженного эффекта защиты полиэфирного кольца от разрыва состоит в переносе "дырки" от макроциклического катиона радикала (ДЦГ18К6⁺) к хлорид-аниону на ранних стадиях радиолиза. Этот канал обусловлен существенной разницей потенциалов ионизации ДЦГ18К6 (9,45 эВ [146]) и Cl⁻ (3,6-3,7 эВ [255, 256]):



В результате, реакция 5.8 обеспечивает эффективную защиту макроцикла на ранних стадиях радиолиза и, вследствие этого, является ключевой с точки зрения радиационной стойкости макроцикла к разрыву. Однако на последующих стадиях процесса атомы хлора, которые весьма реакционноспособны по отношению к ДЦГ18К6 даже при низких температурах (77 К), атакуют циклогексильные заместители и метиленовые группы полиэфирного кольца (реакции 5.9 и 5.10), приводя к образованию радикалов **R**₁, **R**₂ и **R**₄.



Реакция 5.11, которая могла бы быть альтернативой реакциям 5.9 и 5.10, при радиолизе комплексов ДЦГ18К6·MeCl₂ практически подавлена. Известно, что ЭПР-спектр анион-радикалов Cl₂⁻, являющихся одним из основных парамагнитных продуктов радиолиза солей SrCl₂ и BaCl₂, характеризуется высокими значениями параллельных компонент констант сверхтонкого взаимодействия ($a_{\parallel}({}^{35}\text{Cl}) = 10,0$ мТл) и сильной анизотропией g-фактора ($g_{\perp}=2,037-2,038$, $g_{\parallel}=2,002-2,0027$) [249, 250]. Вследствие таких спектроскопических особенностей сигналы Cl₂⁻ не перекрываются со спектрами С-центрированных радикалов, образующихся из ДЦГ18К6, и их достоверная идентификация не представляла бы труда. Поскольку, в спектрах исследуемых облученных стереоизомерных комплексов сигналов от ионов Cl₂⁻ обнаружено не было, можно заключить, что атомарный хлор взаимодействует исключительно с макроциклическим компонентом.

Таблица 16 – Относительные доли радикалов разрыва макроцикла в свободном ДЦГ18К6 и комплексах ДЦГ18К6·MeCl₂ после разогрева [184, 186]

	R₅		R₃ + R₅					
	ДЦГ18К6		ДЦГ18К6·CaCl ₂		ДЦГ18К6·SrCl ₂		ДЦГ18К6·BaCl ₂	
	<i>син</i>	<i>анти</i>	<i>син</i>	<i>анти</i>	<i>син</i>	<i>анти</i>	<i>син</i>	<i>анти</i>
$\Sigma(R_3 + R_5)^*$	26,8±0,5 %	34,4±0,7 %	34,1±0,7 %	38±0,8 %	28,9±0,5 %	29,8±0,5 %	13,5±0,3 %	26,7±0,5 %
$\epsilon_{\text{КЭ}}$	1		0,791		0,739		0,694	
$\epsilon_{\text{анион}}$	-		0,132		0,123		0,116	

* Доля радикалов, образовавшихся в результате разрыва макроцикла, в общем составе радикальных продуктов, $\epsilon_{\text{КЭ}}$ – электронная доля краун-эффира, $\epsilon_{\text{анион}}$ - электронная доля хлорид-анионов.

Таким образом, на ранних стадиях радиолиза комплексов ДЦГ18К6·MeCl₂ хлорид-анион играет очень важную роль, состоящую в защите макроцикла от разрыва [184]. Данный эффект обусловлен разницей в потенциалах ионизации аниона Cl⁻ и ДЦГ18К6, которая приводит к переносу положительного заряда с макроциклического катион-радикала на анион (реакция 5.8). Посредством этого подавляется канал разрыва макроцикла из катион-радикала в возбужденном состоянии (реакции 5.4' и 5.4''). Образуемый в реакции 5.8 атомарный хлор на химической стадии радиолиза взаимодействует с ДЦГ18К6 (реакции 5.9 и 5.10), давая макроциклические радикалы, которые, в конечном счете, подвергаются реакциям рекомбинации и диспропорционирования. Помимо С-центрированных радикалов, конечным продуктом реакций 5.9 и 5.10 является соляная кислота, способная протонировать краун-эфир и, посредством этого, ухудшать комплексообразование с катионами металлов [85, 115, 160]. Оба процесса будут негативно сказываться на экстракционной способности краун-содержащей композиции. На пост-радиационной стадии радиолиза комплексов ДЦГ18К6·MeCl₂ обнаружено появление нового канала разрыва макроцикла, протекающего вследствие включения катиона металла в полость полиэфирного кольца и ведущего к образованию радикалов циклогексанонильного типа, которые не были зарегистрированы при радиолизе свободных дициклогексанозамещенных КЭ [200, 215].

Кроме того, из анализа данных, представленных в таблице 16, следует, что:

- стереоизомерия макроцикла влияет на относительное содержание продуктов разрыва макроцикла ($\Sigma(\mathbf{R}_3 + \mathbf{R}_5)$) в общем составе продуктов радиолиза (*раздел 5.4*);
- доля $\Sigma(\mathbf{R}_3 + \mathbf{R}_5)$ увеличивается в ряду $\text{Ba}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$. Учитывая, что $\Sigma(\mathbf{R}_3 + \mathbf{R}_5)$ растет с увеличением электронной доли аниона Cl⁻ ($\epsilon_{\text{анион}}$) при достаточно незначительном изменении электронных долей макроцикла ($\Delta\epsilon_{\text{КЭ}}=12-14\%$) в исследованных соединениях (Таблица 16), представляется логичным связать тенденцию увеличения доли разрыва макроцикла с конформационными причинами (*раздел 5.5*) – искажением симметрии макроциклического лиганда при уменьшении диаметра катиона металла, координированного в полости полиэфирного кольца.

Влияние указанных факторов на радиационную стойкость макроциклических комплексов более детально рассмотрено ниже.

5.4 Влияние стереоизомерии макроцикла на его радиационно-химическую деструкцию

Как правило, ДЦГ18К6 получают каталитическим гидрированием дибензозамещенного прекурсора (ДБ18К6). Синтезированный продукт представляет собой смесь пяти (*цис-син-цис*, *цис-анти-цис*, *транс-син-транс*, *транс-анти-транс* и *цис-транс*) стереоизомеров ДЦГ18К6 [15]. Со структурной точки зрения стереоизомеры ДЦГ18К6 отличаются положением циклогексильных групп относительно плоскости, формируемой донорными атомами кислорода полиэфирного кольца (см. формулы, приведенные в разделе 1.1). Физические (температура плавления, растворимость в воде и органических растворителях и т.д.) и химические (комплексообразующая способность) свойства данных соединений достаточно сильно различаются [12, 257]. В частности, известно, что *цис*-изомеры (*цис-син-цис*- и *цис-анти-цис*-) обладают наиболее высокой комплексообразующей способностью по отношению к катионам Sr^{2+} и являются предпочтительными для создания стронций-селективных экстрагентов [258]. Анализ опубликованной литературы показал, что единственная работа, посвященная сравнению радиационной стойкости стереоизомеров “свободного” ДЦГ18К6 и их комплексов с нитратом стронция, была опубликована Абашкиным и соавторами [83]. Хотя было обнаружено, что *цис-син-цис*-изомер является более устойчивым к воздействию ИИ, эффект стереоизомерии не был количественно оценен. Кроме того, предложенный авторами [83] механизм деструкции ДЦГ18К6 представляется неубедительным с точки зрения современных радиационно-химических представлений.

В общем, стереоизомерия ДЦГ18К6 может влиять как на ранние стадии радиационно-индуцированных процессов (образование первичных продуктов радиолиза), так и на кинетику и механизм вторичных радикальных реакций, протекающих в облученных макроциклических комплексах. Первый эффект может быть обусловлен особенностями переноса поглощенной энергии в индивидуальных стереоизомерах, а второй - специфическими стерическими или диффузионными ограничениями. Из результатов, представленных на рисунках 39, 41 и 42-44 и в таблице 16 [184, 186], следует, что для всех пар комплексов при переходе от *син*- к *анти*-изомерии происходит увеличение относительной доли ациклических радикалов $\Sigma(\mathbf{R}_3 + \mathbf{R}_5)$ в общем составе радикальных продуктов. Эта тенденция особенно ярко выражена для комплексов с хлоридом бария, в которых относительный выход разрыва макроцикла для *цис-син-цис*-

конформации примерно в два раза меньше, чем для *цис-анти-цис*. При этом суммарные радиационно-химические выходы парамагнитных продуктов радиолиза для комплексов с *син*- и *анти*-изомерией практически равны, о чем свидетельствует кинетика накопления радикалов, представленная на рисунках 45-47.

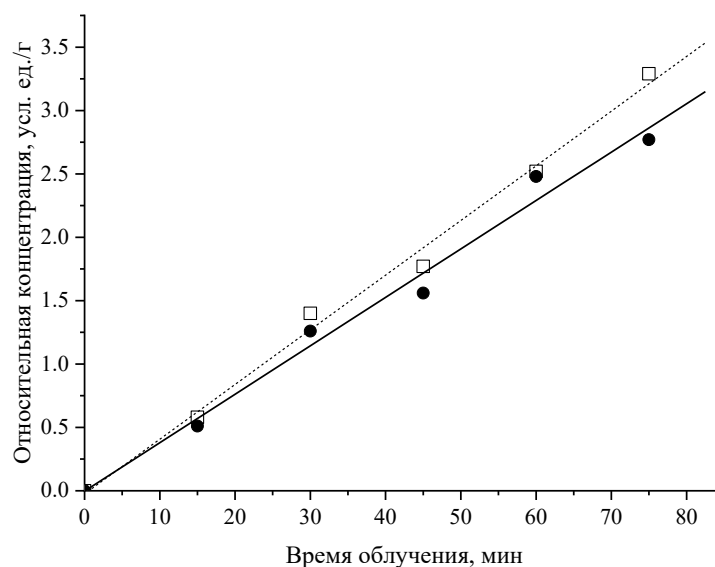


Рисунок 45 – Кинетика накопления радикалов в *цис-син-цис*-ДЦГ18К6·СаСl₂ («●», сплошная линия) и *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6·СаСl₂ («□», пунктирная линия). Комплексы облучены при 77 К

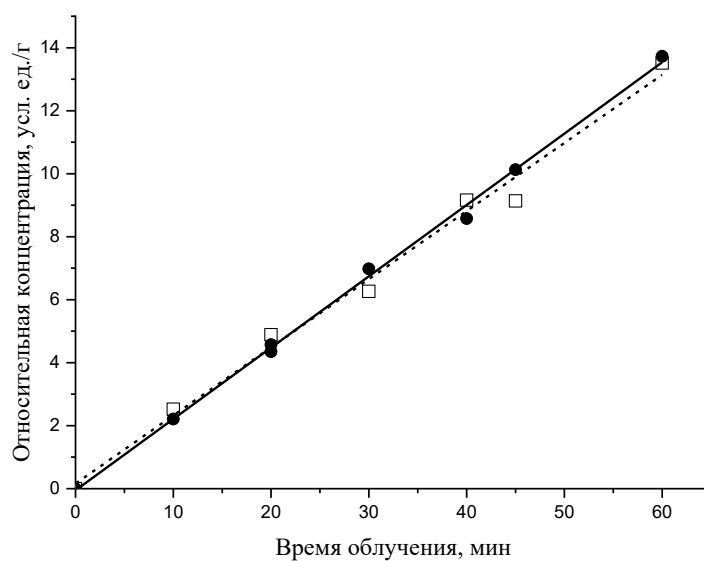


Рисунок 46 – Кинетика накопления радикалов в *цис-син-цис*-ДЦГ18К6·SrCl₂ (●) и *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6·SrCl₂ (□). Комплексы облучены при 77 К

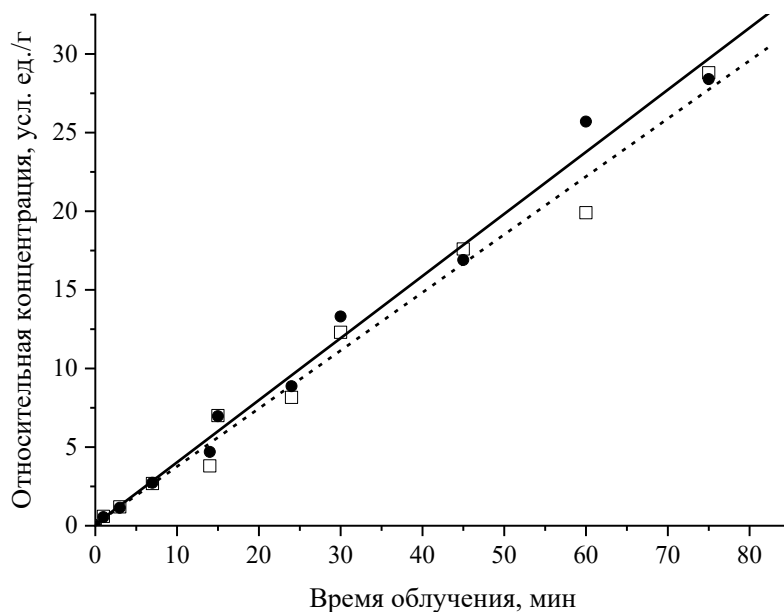


Рисунок 47 – Кинетика накопления радикалов в *цис-син-цис*-ДЦГ18К6·BaCl₂ (●) и *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6·BaCl₂ (□). Комплексы облучены при 77 К

Таким образом, разница в количественном составе радикалов, стабилизированных в комплексах при их низкотемпературном (77 К) облучении и, что еще более выражено, образовавшихся в пост-радиационных реакциях, указывает на важность роли *син*- или *анти*-изомерии в устойчивости макроцикла к радиационному разрыву. В частности, для всех исследованных в настоящей работе комплексов ДЦГ18К6·MeCl₂ более высокий выход циклогексанонильных радикалов обнаружен в соединениях с *анти*-конформацией макроцикла (рисунок 41).

Отсюда следует, что характеристика стереоизомерного состава ДЦГ18К6 является ключевым требованием для получения воспроизводимых результатов при тестировании радиационной стойкости макроциклических экстрагентов на основе ДЦГ18К6.

5.5 Влияние конформации макроцикла на его радиационно-химическую деструкцию

Чувствительным и информативным инструментом, позволяющим анализировать влияние катиона ЩЗМ на конформацию макроцикла в комплексах ДЦГ18К6·MeCl₂, является ИК-спектроскопия. Асимметричные валентные колебания фрагментов С–О–С

($\nu_{as}(C-O-C)$) в колебательных спектрах КЭ имеют высокую интенсивность полос поглощения и во многих случаях пригодны для анализа конформационной реорганизации полиэфирного кольца в процессе комплексообразования. Так, ранее было продемонстрировано влияние размера Me^{2+} на структуру макроцикла в комплексах 18К6 с катионами ЩЗМ [247]. Анализируя сдвиги максимумов полос, относящихся к валентным $C-O-C$ ($\sim 1100\text{ см}^{-1}$) и $C-C$ ($925-970\text{ см}^{-1}$) колебаниям в ИК-спектрах, авторы процитированной работы показали, что при переходе от Ca^{2+} к Ba^{2+} искаженная D_2 конформация меняется на упорядоченную симметричную D_{3d} . Кроме того, ширина полосы поглощения, соответствующей валентным $C-O-C$ колебаниям, в ИК-спектре может быть использована для оценки конформационного разнообразия СОССОС звеньев в макроцикле. Существование такой корреляции между частотами характеристических колебаний полиэфирного кольца и его симметрией было показано при конформационном анализе макроцикла 18К6 в “свободном” состоянии и в виде комплекса с катионами щелочных металлов [248].

Анализ колебательных частот в случае ДЦГ18К6 существенно сложнее из-за *син/анти* стереоизомерии данного краун-эфира и вклада циклогексильных групп в структурную неэквивалентность $C-O-C$ звеньев [184, 186]. Тем не менее, в ходе выполнения настоящей диссертационной работы в ИК-спектрах ДЦГ18К6 и его комплексов с хлоридами ЩЗМ были выделены две области, которые являются конформационно чувствительными (рисунок 48 и 49) и позволяют проанализировать реорганизацию макроцикла в результате комплексообразования [184]. Первая область располагается в диапазоне колебательных частот от 1152 до 1050 см^{-1} и соответствует асимметричными валентными колебаниями $C-O-C$ звеньев полиэфирного кольца ДЦГ18К6 ($\nu_{as}(C-O-C)$). Так, в спектре “свободного” *цис-син-цис*-ДЦГ18К6 наблюдаются интенсивные полосы поглощения (п. п.) $\nu_{as}(C-O-C)$ с максимумами при 1152 , 1130 и 1103 см^{-1} , как показано на рисунке 48а. Многокомпонентность спектра в данном случае обусловлена неэквивалентностью структуры $C-O-C$ звеньев и низкой симметрией (C_2) молекулы ДЦГ18К6 относительно центра полости макроцикла [259]. Включение катиона Me^{2+} в полиэфирное кольцо *цис-син-цис*-стереоизомера в случае комплексов с хлоридом кальция и стронция привело к сходным изменениям колебательных спектров – произошло резкое снижение интенсивности п. п. при 1130 см^{-1} , а полоса поглощения при 1103 см^{-1} сместилась в низкочастотную область и расщепилась на две п. п. с примерно

равной интенсивностью и максимумами при 1094 и 1085 см^{-1} в комплексе *цис-син-цис*-ДЦГ18К6·CaCl₂ и при 1089 и 1082 см^{-1} – в *цис-син-цис*-ДЦГ18К6·SrCl₂. Другая тенденция была обнаружена для *цис-син-цис*-ДЦГ18К6·BaCl₂. В ИК-спектре этого соединения присутствовала только одна полоса поглощения с максимумом при 1086 см^{-1} . В соответствии с описанной в литературе взаимосвязью между положением полосы поглощения валентных $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ колебаний и определенной конформацией C–O–C звеньев в макроцикле [260-262], полосы поглощения при 1094 и 1089 см^{-1} в комплексах *цис-син-цис*-ДЦГ18К6 с хлоридами кальция и стронция были отнесены к *T–G–G* конформации, а полосы поглощения при 1086, 1085 и 1082 см^{-1} – к *T–G–T* конформации [184]. Таким образом, в данных комплексах были обнаружены два конформационных состояния ОССО-фрагментов (*T–G–G* и *T–G–T*), и только одна *T–G–T* конформация элементарного структурного звена характерна для *цис-син-цис*-ДЦГ18К6·BaCl₂.

В ИК спектре “свободного” *цис-анти-цис*-стереоизомера ДЦГ18К6 в диапазоне 1150-1050 см^{-1} присутствуют шесть полос поглощения с максимумами при 1153, 1146, 1130, 1121, 1102 и 1094 см^{-1} [184]. Двукратное увеличение числа п. п. по сравнению с *цис-син-цис*-изомером обусловлено более низкой симметрией полиэфирного кольца. Комплексообразование *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6 с CaCl₂ привело к заметному снижению интенсивности двух первых пар полос и превращению их в синглеты с максимумами при 1159 и 1131 см^{-1} , тогда как пара п. п. при 1102 и 1094 см^{-1} расщепилась на несколько групп линий с примерно одинаковой интенсивностью и максимумами при 1099, 1091 (*T–G–G*), 1083 (*T–G–T*) и 1074 см^{-1} (рисунок 48б). Для ИК-спектра комплекса *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6·SrCl₂ характерна та же тенденция, но максимумы полос поглощения наблюдались при 1093 (*T–G–G*), 1090 (*T–G–G*), 1083 (*T–G–T*) и 1074 см^{-1} . Исходя из данного результата, можно заключить, что полиэфирное кольцо в случае *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6 и его комплексов с хлоридами кальция и стронция демонстрирует более широкое конформационное разнообразие по сравнению с *цис-син-цис*-стереоизомером и его макроциклическими комплексами. Напротив, в спектре *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6·BaCl₂ доминирует полоса поглощения 1086 см^{-1} , соответствующая *T–G–T* конформации. Таким образом, анализ характеристических частот колебаний в диапазоне от 1150 до 1050 см^{-1} , с одной стороны, показывает большее число конформаций ОССО-звеньев в комплексах *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6 с CaCl₂ и SrCl₂ по сравнению с аналогичными комплексами *цис-син-цис*-изомера. С другой стороны, в комплексах ДЦГ18К6 (как *цис-син-цис*-, так и *цис-*

анти-цис-) с хлоридом бария преобладает Т–G–Т конформация, что свидетельствует о высокоупорядоченной D_{3d} -симметрии макроцикла [248].

Вторая конформационно-чувствительная область, расположенная в диапазоне колебательных частот от 920 до 860 см^{-1} , также применима для анализа структурной перестройки макроцикла ДЦГ18К6 в результате комплексообразования (рисунок 49). Данная область связана с колебаниями циклогексильного фрагмента ДЦГ18К6 и в ней отсутствуют полосы поглощения полиэфирного кольца 18К6, что дает возможность оценить влияние Me^{2+} на деформацию скелета заместителя. Так, в ИК спектре “свободного” *цис-син-цис*-ДЦГ18К6 в этой области были идентифицированы две группы п. п. (рисунок 49а). Полосы поглощения с максимумами 914 (плечо при 910 см^{-1}) и 900 см^{-1} соответствуют маятниковым колебаниям CH_2 групп циклогексильного кольца, а следующая пара полос при 879 (плечо при 886 см^{-1}) и 874 см^{-1} относится к деформационным колебаниям его С-С-С фрагмента [263]. Оказалось, что эти колебания достаточно чувствительны к включению катиона металла в макроциклическую полость – в ИК спектрах *цис-син-цис*-ДЦГ18К6 с CaCl_2 и SrCl_2 была обнаружена только одна полоса поглощения при 909 см^{-1} , а в спектрах *цис-син-цис*-ДЦГ18К6· BaCl_2 – три п. п. с максимумами 919, 912 и 901 см^{-1} . Другие п. п. в колебательных спектрах комплексов ДЦГ18К6· MeCl_2 в указанном диапазоне были менее интенсивными и информативными.

Колебательный спектр “свободного” *цис-анти-цис*-изомера ДЦГ18К6 отличается меньшим числом п. п. в области колебаний циклогексильного фрагмента и их лучшим разрешением. В нем присутствует одна полоса поглощения, соответствующая маятниковым колебаниям CH_2 группы (913 см^{-1}), и две п. п. деформационных колебаний С-С-С (879 и 872 см^{-1}) (рисунок 49б), что свидетельствует о более высокой симметрии циклогексильных групп. Включение катионов ЩЗМ в макроциклическую полость *цис-анти-цис*-изомера привело к заметному сдвигу п. п. с максимумом 879 см^{-1} , связанной с колебаниями С-С-С фрагмента, в высокочастотную область на 12 см^{-1} и 9 см^{-1} в комплексах с CaCl_2 и SrCl_2 , соответственно [184]. При этом общее число п. п. в диапазоне колебаний связей циклогексильного кольца осталось неизменным. В ИК-спектре комплекса *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6· BaCl_2 данным колебаниям соответствуют полосы поглощения с максимумами при 909, 904 (плечо) и 880 см^{-1} (рисунок 49б).

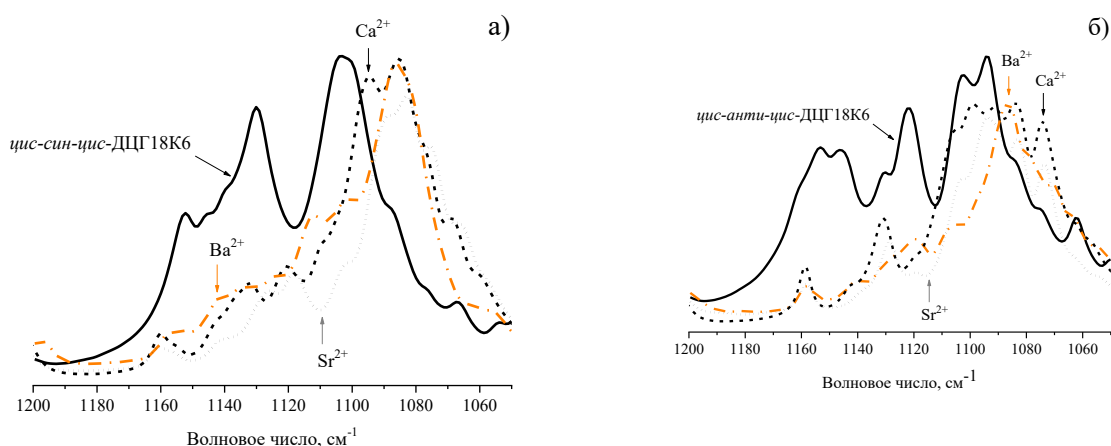


Рисунок 48 – ИК спектры стереоизомеров «свободного» ДЦГ18К6 и его комплексов с хлоридами ЩЗМ в диапазоне валентных колебаний звеньев С–О–С. Образцы были суспендированы в вазелиновом масле

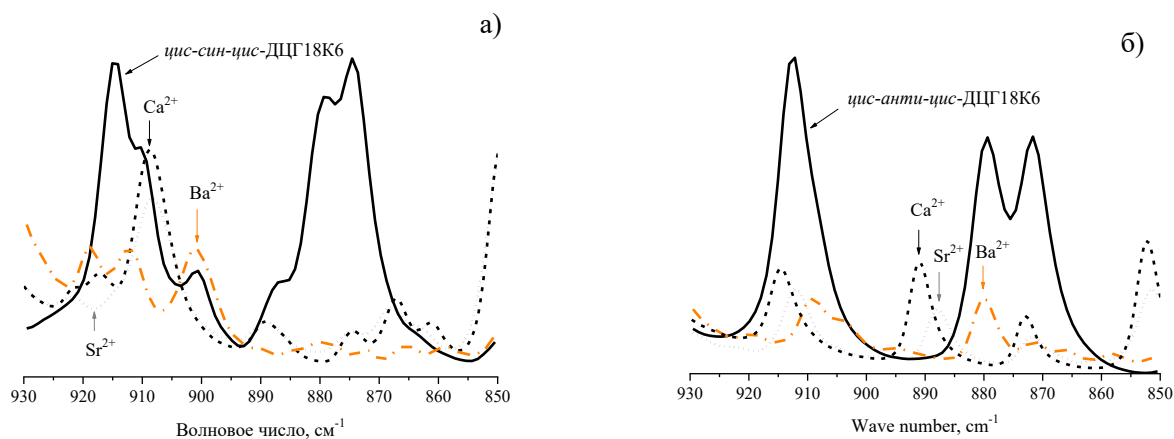


Рисунок 49 – ИК спектры стереоизомеров «свободного» ДЦГ18К6 и его комплексов с хлоридами ЩЗМ в диапазоне маятниковых и деформационных колебаний циклогексильной группы. Образцы были суспендированы в вазелиновом масле

Результаты конформационного анализа позволяют заключить, что ИК-спектры стереоизомерных комплексов ДЦГ18К6 с хлоридом кальция и стронция близки друг к другу и заметно отличаются от спектров комплекса с хлоридом бария в областях колебаний С–О–С группы полиэфирного кольца и циклогексильного заместителя. Макроциклы в комплексах ДЦГ18К6·CaCl₂ и ДЦГ18К6·SrCl₂ принимают "изогнутую", искаженную конформацию с низкой симметрией, в то время как для ДЦГ18К6·BaCl₂ характерна высокоупорядоченная симметричная структура макроцикла, что находится в соответствии с ранее опубликованными данными [247].

Из приведенного выше следует важный вывод о взаимосвязи симметрии макроцикла и относительных выходов продуктов разрыва макроцикла (рисунок 39 и таблица 16). Сходные ЭПР-спектроскопические параметры циклогексанонильных и ациклических $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$ радикалов не позволяют точно определить индивидуальные выходы данных частиц и оценить влияние размера катиона на разрыв макроцикла на ранней и пост-радиационной стадиях радиолиза. Тем не менее полученные результаты свидетельствуют, что несимметричная, искаженная конформация макроцикла более чувствительна к разрыву $\text{C}-\text{O}$ связи полиэфирного кольца на ранних стадиях радиолиза и способствует образованию радикалов $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$ в первичных процессах. Такая ситуация четко прослеживается в комплексах ДЦГ18К6·CaCl₂, где в центральной части спектров ЭПР наблюдался интенсивный дублет, соответствующий ациклическим $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$ радикалам. В то же время, в случае симметричных комплексов ДЦГ18К6·BaCl₂ в промежуточных продуктах разрыва макроцикла доминируют циклогексанонильные радикалы, что свидетельствует о предпочтительности данного канала пост-радиационной деструкции, которая обусловлена “замораживанием” колебаний циклогексильных фрагментов.

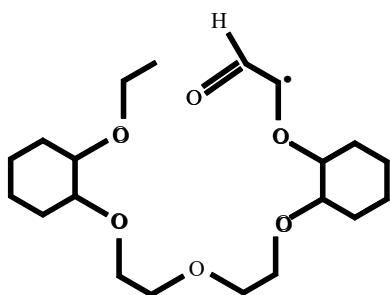
На основании приведенного выше анализа можно заключить следующее. Анионный и катионный компоненты заметно влияют на общий механизм радиационно-химической деструкции комплексов ДЦГ18К6·MeCl₂, и в этом заключаются существенное отличие от радиолиза “свободного” ДЦГ18К6. Роль аниона обусловлена его более низким потенциалом ионизации по сравнению с ПИ КЭ и состоит в защите полиэфирного кольца от разрыва на ранних стадиях радиолиза за счет переноса положительного заряда от первичного катион-радикала ДЦГ18К6⁺ на Cl⁻. На последующих стадиях вторичных реакций радикалов образующиеся атомы $\dot{\text{C}}\text{I}$ взаимодействуют с КЭ, приводя к отрыву H-атомов от алифатических фрагментов комплексов ДЦГ18К6 и накоплению C-центрированных радикалов, включая α-алкоксициклогексильные радикалы. Последние подвергаются перегруппировке с диссоциацией полиэфирной связи $\text{C}-\text{O}$ на пост-радиационной стадии радиолиза. В конечном счете, именно комбинация переноса положительного заряда и вторичных

радикальных реакций с участием продуктов радиолиза хлорид-аниона определяет стойкость макроциклических комплексов к разрыву полиэфирного кольца.

Принимая во внимание радиационно-химическую инертность катионов ЩЗМ, их влияние на радиационную стойкость макроцикла, на первый взгляд, не очевидно. Однако включение катиона Me^{2+} в полость ДЦГ18К6 инициирует конформационную перестройку макроцикла, посредством чего влияет на его деструкцию, причем суммарное содержание ациклических продуктов, образовавшихся из первичных катион-радикалов и на пост-радиационных стадиях, увеличивается в ряду $\text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$. Данная тенденция обусловлена ростом плотности положительного заряда на катионе в ряду $\text{Ba}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$, что приводит к усилению взаимодействия Me^{2+} с донорными атомами макроцикла, укорачиванию длин $\text{Me} \cdots \text{O}$ связей, росту конформационной неоднородности $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ звеньев и снижению симметрии макроцикла, что отражается на частотах колебаний в конформационно чувствительных диапазонах – валентных $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ колебаний полиэфирного кольца макроцикла, маятниковых колебаний CH_2 групп циклогексильного кольца и деформационных колебаний его $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ фрагмента. В результате, комплексы с искаженной, асимметричной конформацией макроцикла ($\text{ДЦГ18К6} \cdot \text{CaCl}_2$) обладают меньшей радиационной стойкостью по сравнению с симметричными ($\text{ДЦГ18К6} \cdot \text{BaCl}_2$). Обнаруженную корреляцию между симметрией макроцикла и выходом продуктов его разрыва можно использовать для предварительной оценки радиационной стойкости макроциклического компонента краун-содержащих экстракционных систем.

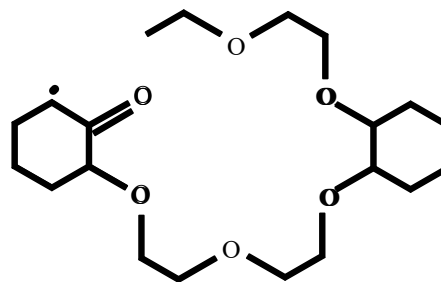
ГЛАВА 6. ВЛИЯНИЕ КОНФОРМАЦИОННОГО ФАКТОРА НА РАННИХ СТАДИЯХ РАДИОЛИЗА КОМПЛЕКСОВ 18-КРАУН-6 С ГАЛОГЕНИДАМИ ЩЗМ

Как было показано в Главе 5, при радиолизе стереоизомерных комплексов ДЦГ18К6 с хлоридами ЩЗМ (ДЦГ18К6·MeCl₂) разрыв полиэфирного кольца протекает как на *ранних стадиях* при депротонировании “горячих” первичных макроциклических катионов-радикалов, так и при перегруппировке α-алкоксикиклогексильных радикалов на *пост-радиационных стадиях*. Структурные формулы образующихся в результате парамагнитных центров показаны ниже:



или $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$

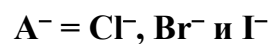
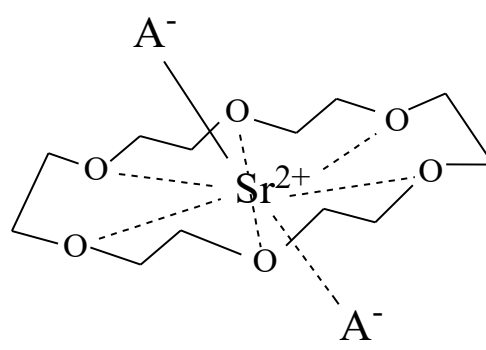
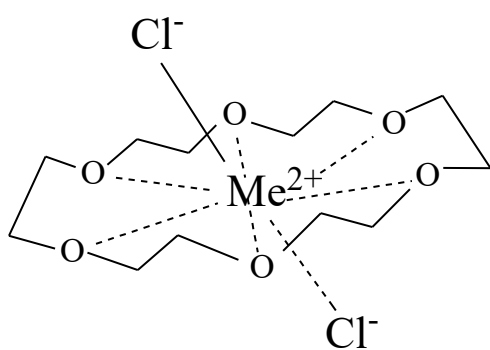
«Ациклический» радикал



Циклогексанонильный радикал

Оба типа радикалов, $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$ и “циклогексанонильный”, устойчивы в матрице комплекса при комнатной температуре (273–298 К) в отличие от других радикальных (макроциклических и циклогексильных) продуктов радиолиза ДЦГ18К6·MeCl₂. Это позволяет провести «селективный отжиг» нестабильных парамагнитных интермедиатов при сохранении концентрации ациклических частиц и, таким образом, количественно определить вклад продуктов разрыва макроцикла в общий радиационно-химический выход радикалов. Было обнаружено, что уменьшение диаметра катиона ЩЗМ, координированного в полиэфирном кольце ДЦГ18К6, в ряду Ba²⁺ > Sr²⁺ > Ca²⁺ приводит к увеличению суммарной доли продуктов разрыва макроцикла, образующихся на ранней и пост-радиационной стадиях радиолиза [184]. Из-за сходства спектроскопических параметров (наблюдаемого расщепления линий и g-факторов) двух типов радикалов разрыва макроцикла, $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$ и “циклогексанонильного”, их сигналы в экспериментальных спектрах накладываются друг на друга. Это затрудняет отдельную количественную оценку вклада каналов разрыва макроцикла, протекающих на *ранней и пост-радиационной* стадиях радиолиза, в общий механизм процесса деструкции

комплексов ДЦГ18К6. Для оценки влияния конформации (симметрии) полиэфирного кольца на выход его разрыва, инициируемого на ранних стадиях радиолиза, в качестве модельных объектов исследования были выбраны комплексы незамещенного 18-краун-6 с галогенидами ЩЗМ, поскольку в данных соединениях стадия пост-радиационного раскрытия цикла отсутствует [181]. Были синтезированы и охарактеризованы комплексы $18K6 \cdot MeCl_2 \cdot nH_2O$ и $18K6 \cdot SrA_2 \cdot nH_2O$, структурные формулы которых показаны ниже, идентифицированы радикальные продукты их радиолиза, оценены относительные выходы разрыва полиэфирного кольца и проанализировано влияние симметрии макроцикла на его устойчивость к радиолитическому разрыву [175].



6.1 Радикальные продукты радиолиза комплексов $18K6 \cdot MeCl_2 \cdot nH_2O$

В соответствии с характеристиками ЭПР-спектров продуктов низкотемпературного (77 К) радиолиза макроциклические комплексы $18K6 \cdot MeCl_2 \cdot nH_2O$ делятся на три группы [175]. К первой группе относится $18K6 \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, спектр которого заметно отличался от спектров других изученных в настоящей работе соединений и непосредственно после облучения представлял собой плохо разрешенный квинтет с наблюдаемым расщеплением линий 1,4-2,0 мТл и соотношением интенсивностей линий, близким к 1:2,5:3:2,5:1 (рисунок 50). Расстояние между крайними уширенными компонентами квинтета (показаны стрелками « R_x ») составляло 7,5-8,0 мТл. Сигнал продукта R_x не был обнаружен в спектрах свободного 18К6 и комплексов ДЦГ18К6·MeCl₂ [114, 186] после облучения при 77 К. Повышение температуры образца с 77 до 273 К привело к необратимому исчезновению сигнала « R_x », сопровождающемуся снижением общей концентрации парамагнитных центров (рисунок 51). При времени

разогрева ($T_{\text{разогр}} = 273 \text{ K}$) равного 122,5 мин экспериментальный спектр превратился в дублет с примерно равным соотношением интенсивностей линий, наблюдаемым расщеплением 1,7–1,8 мТл и g-фактором 2,0040, который соответствует радикалам разрыва макроцикла $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$ [114]. Следует отметить, что данный сигнал начинал доминировать при временах пост-радиационного разогрева, превышающих 10 мин. Разностные спектры, полученные путем вычитания дублета из экспериментальных спектров, зарегистрированных при разогреве образцов во временном диапазоне от 10 до 122,5 мин, представляли собой триплетный сигнал макроциклических $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ радикалов с наблюдаемым расщеплением 1,8 мТл и $g=2,0027$ (рисунок 50, оранжевый пунктир). Спектр $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$, смоделированный с использованием следующих параметров - $a(\text{H}_\alpha) = 1,6 \text{ мТл}$, $a(\text{H}_{\beta 1}) = 2,2 \text{ мТл}$ и $a(\text{H}_{\beta 2}) = 0,4 \text{ мТл}$ [113, 115], представлен на рисунке 52 (оранжевый пунктир). Он достаточно точно соответствует разностному (черная сплошная линия на рисунке 52), полученному в результате вычитания экспериментальных спектров.

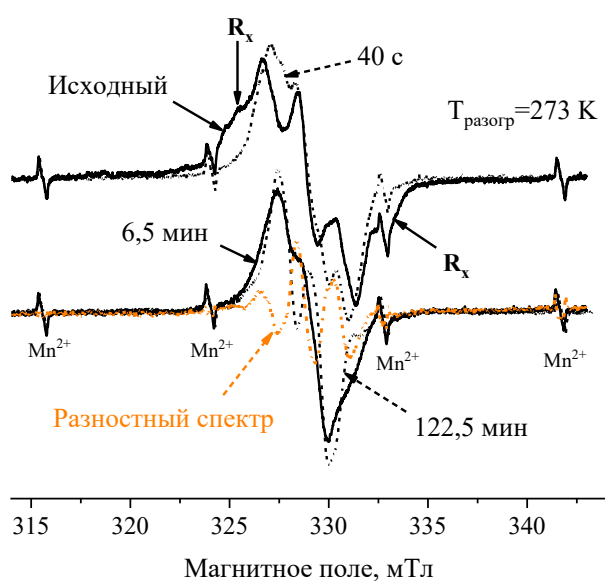


Рисунок 50 – Спектры ЭПР комплекса $18\text{K}6 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, облученного при 77 К (исходный спектр) и подвергнутого разогреву при 273 К. Времена разогрева приведены на рисунке. Разностный спектр (оранжевый пунктир) соответствует макроциклическим радикалам $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$, дублетный сигнал (черный пунктир в нижней части рисунка) – радикалам раскрытия цикла $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$. Поглощенная доза составляла 80 кГр

Это позволяет заключить, что спектральные изменения на рассмотренной стадии пост-радиационных превращений $18\text{K}6 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (время разогрева от 10 до 122,5 мин)

обусловлены гибелью макроциклических радикалов. С количественной точки зрения процесс иллюстрируется рисунком 51, на котором представлено изменение суммарной относительной концентрации радикальных продуктов в комплексах $18K6 \cdot MeCl_2 \cdot nH_2O$ от времени разогрева. Резкое падение концентрации парамагнитных центров на данном рисунке соответствует стадии гибели макроциклических радикалов, а выход кинетических кривых на участок «плато» - доле радикалов $-\dot{C}H-C(H)=O$ разрыва макроцикла. Эти области отмечены соответствующими стрелками.

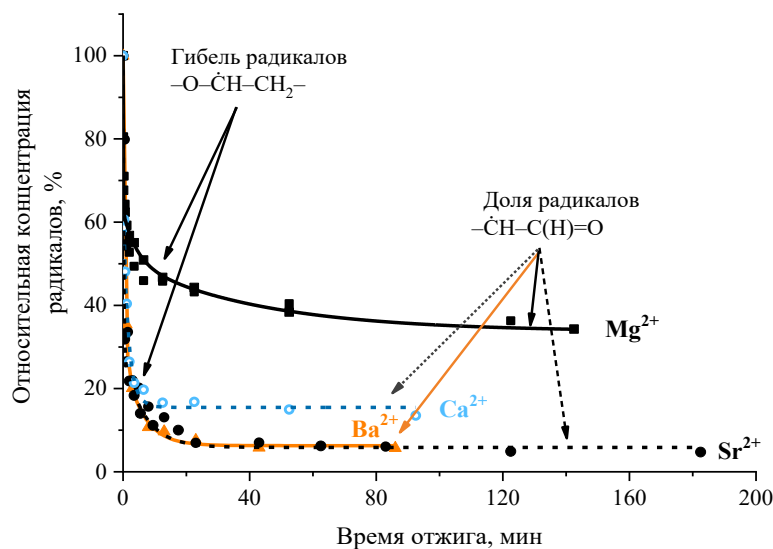


Рисунок 51 – Кинетика гибели радикалов в комплексах $18K6 \cdot MeCl_2 \cdot nH_2O$, облученных при 77 К и подвергнутых разогреву при 273 К ($18K6 \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и $18K6 \cdot CaCl_2$) и 298 К ($18K6 \cdot SrCl_2$ и $18K6 \cdot BaCl_2 \cdot 2H_2O$). Поглощенная доза составляла 80 кГр. Участки зависимостей с выходом на "плато" соответствуют содержанию радикалов $-\dot{C}H-C(H)=O$

Характерной особенностью $18K6 \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ является идентичность с комплексом $18K6 \cdot YCl_3 \cdot 4,25H_2O$ с точки зрения вида спектра и характера его изменения в ходе пост-радиационного разогрева [175, 179]. Так, в диапазоне поглощенных доз от 5 до 80 кГр спектр "иттриевого" комплекса также представлял собой уширенный мультиплет с расстоянием между крайними компонентами $\Delta B = 7,4$ мТл (отмечены стрелками R_x на рисунке 53). Повышение температуры облученного $18K6 \cdot YCl_3 \cdot 4,25H_2O$ до 273 К и выдерживание образца при данной температуре в течение 15-30 с привело к необратимому превращению исходного спектра в триплет с наблюдаемым расщеплением 1,8–2,0 мТл и соотношением интенсивностей линий близким к 1:2:1 (рисунок 53,

пунктир). На начальной стадии пост-радиационных превращений сигнал радикала R_x , как и в случае разогрева облученного при 77 К $18K6 \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, а также слабо выраженные компоненты сверхтонкой структуры в низкопольной части ЭПР-спектра комплекса с хлоридом иттрия (отмечены оранжевой стрелкой) исчезли.

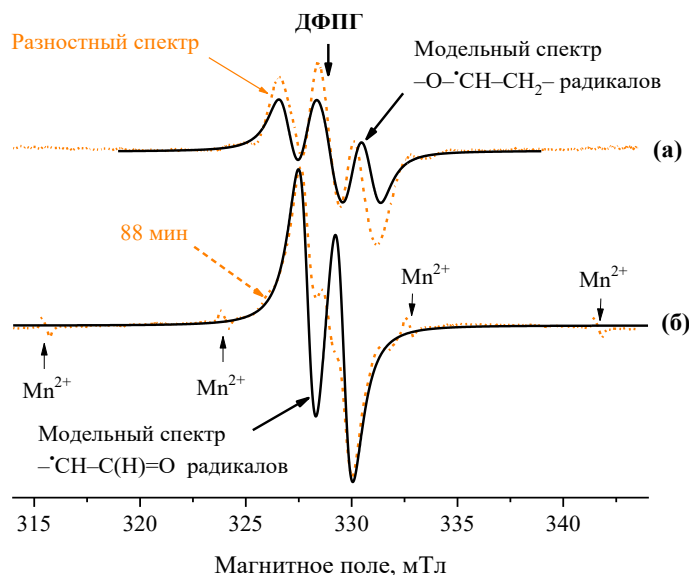


Рисунок 52 – Экспериментальные (оранжевый пунктир) и смоделированные (сплошная черная линия) спектры макроциклических $-O-\dot{C}H-CH_2-$ (а) и ациклических $-\dot{C}H-C(H)=O$ (б) радикалов, стабилизированных в комплексе $18K6 \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$

Следует отдельно остановиться на специфических особенностях спектров $18K6 \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и $18K6 \cdot YCl_3 \cdot 4,25H_2O$ и, прежде всего, на сигнале R_x . Появление данного продукта не связано с радиолизом хлорид-анионов и кристаллогидратной воды, что следует из анализа зарегистрированных в настоящей работе спектров продуктов радиолиза соли $YCl_3 \cdot 6H_2O$. После низкотемпературного (77 К) облучения $YCl_3 \cdot 6H_2O$ в качестве основного парамагнитного продукта были идентифицированы анион-радикалы Cl_2^- (рисунок 54, оранжевый пунктир), спектроскопические параметры которых были определены в работе [249], посвященной изучению радиолиза хлоридов ЩЗМ (Таблице 17). Положения параллельной и перпендикулярной компонент g-фактора сигнала Cl_2^- отмечены на рисунке 54 оранжевыми стрелками в соответствии с результатами [249]. Очевидно, что слабая сверхтонкая структура в низкопольной части исходных спектров облученного $18K6 \cdot YCl_3 \cdot 4,25H_2O$ (рисунок 53), соответствует сигналу Cl_2^- . Вместе с тем, спектр анион-радикалов Cl_2^- не накладывается на линии R_x . Аналогичным образом, компоненты R_x не принадлежат анион-радикалам $ClOH^-$, представляющим собой другой

продукт радиолиза хлоридов ЩЗМ. Спектроскопические параметры ClO^- также приведены в Таблице 17.

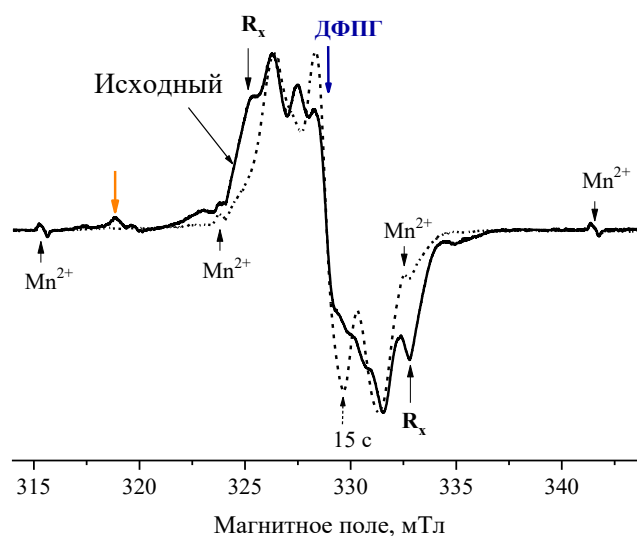


Рисунок 53 – Спектр ЭПР комплекса $18\text{K6} \cdot \text{YCl}_3 \cdot 4,25\text{H}_2\text{O}$, облученного при 77 К (сплошная черная линия) и подвергнутого разогреву при 273 К в течение 15 с (пунктир). Оранжевая стрелка относится к сигналу продуктов радиолиза хлорид-аниона

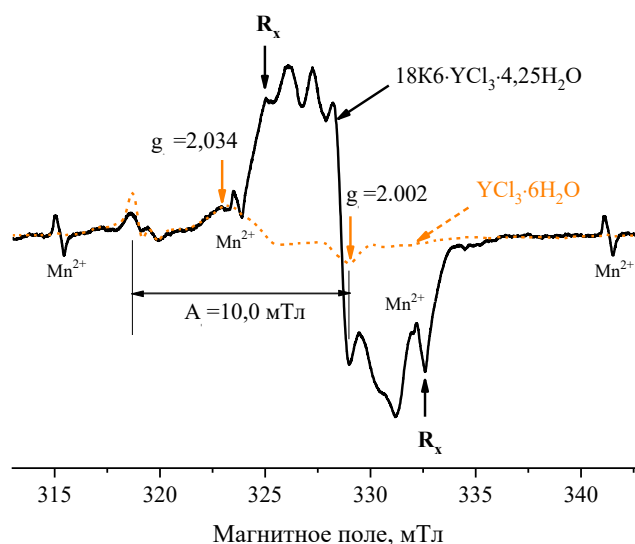


Рисунок 54 – Спектр ЭПР комплекса $18\text{K6} \cdot \text{YCl}_3 \cdot 4,25\text{H}_2\text{O}$ (сплошная черная линия) и кристаллогидрата $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (оранжевый пунктир). Оранжевыми стрелками показаны положения перпендикулярной и параллельной составляющих g-фактора сигнала анион-радикала Cl_2^-

Образование R_x также не связано с радиоллизом кристаллогидратной воды, являющейся составной частью комплексов $18K6 \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и $18K6 \cdot YCl_3 \cdot 4,25H_2O$. В частности, ожидаемые, исходя из литературных данных [264], положения пиков сигнала ОН-радикалов, представляющего собой анизотропный дублет с $g=2,008$ и наблюдаемым расщеплением 4,0 мТл, показаны на рисунке 55 оранжевыми стрелками. Очевидно, что они не «накладываются» на линии спектра R_x . Такой же вывод справедлив и для радикалов HO_2 (их спектроскопические параметры приведены в таблице 17).

Таблица 17 – Спектроскопические параметры парамагнитных продуктов радиолиза хлоридов ЩЗМ

ПП*	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	$A_{\perp}$, мТл	$A_{\parallel}$, мТл	Ссылка
HO_2	2,0393	2,0044	0,86	1,35	[265, 250]
ОН	2,008		$\Delta B=4,0$		[264]
$ClOH^-$	2,0174	2,0054	1,64(^{35}Cl), 2,46(H)	5,7(^{35}Cl), 2,5(H)	[250, 266]
Cl_2^-	2,037–2,038	2,002–2,0027	-	10,0(^{35}Cl)	[249]

ПП* - парамагнитный продукт

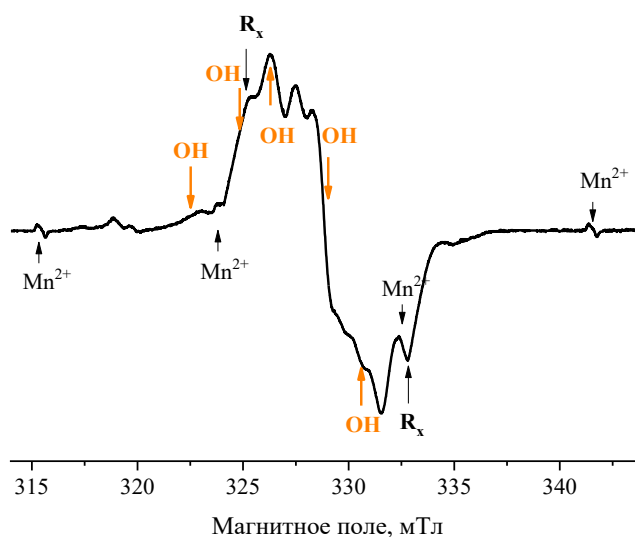


Рисунок 55 – Спектр ЭПР комплекса $18K6 \cdot YCl_3 \cdot 4,25H_2O$. Оранжевыми стрелками показано положение пиков сигнала ОН радикала [264]

Из результатов проведенного анализа и спектроскопических особенностей сигнала R_x (g -фактор по величине близок к g_e свободного электрона, наблюдаемое расщепление

линий составляет 1,0-2,0 мТл) следует, что он соответствует С-центрированному радикалу – продукту радиационно-химической деструкции макроцикла 18К6.

С увеличением времени разогрева ($\tau > 3$ мин) облученного $18K6 \cdot YCl_3 \cdot 4,25H_2O$ тенденции изменения экспериментального спектра были такими же, как и в случае с комплексом хлорида магния - по мере исчезновения триплета макроциклических радикалов $-O-\dot{C}H-CH_2-$, доминирующим сигналом становился дублет ациклических $-\dot{C}H-C(H)=O$ радикалов с наблюдаемым расщеплением 1,7–1,8 мТл, отношением интенсивностей линий близким к 1:1 и $g = 2,0042$ (рисунок 56).

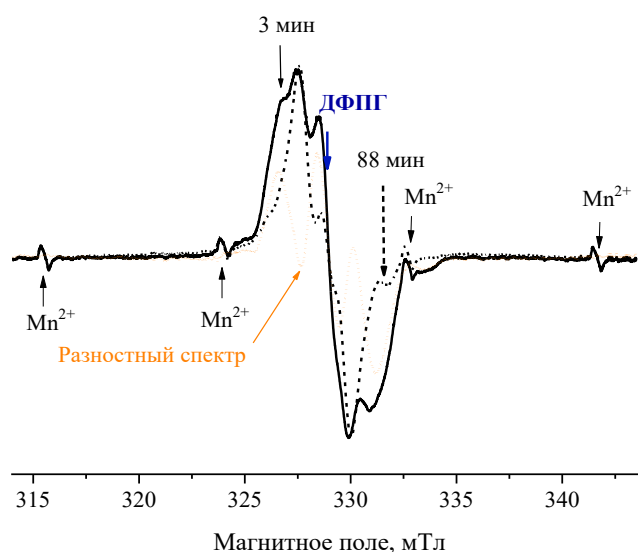


Рисунок 56 – Спектр ЭПР облученного при 77 К комплекса $18K6 \cdot YCl_3 \cdot 4,25H_2O$, подвергнутого пост-радиационному разогреву при 273 К в течение 3 мин (сплошная черная линия) и 88 мин (черный пунктир). Разностный спектр (оранжевый пунктир) соответствует сигналу макроциклических $-O-\dot{C}H-CH_2-$ радикалов

Вторая группа комплексов включает в себя $18K6 \cdot CaCl_2$ и $18K6 \cdot SrCl_2$ [175]. Спектры ЭПР двух данных соединений, облученных при 77 К, представляли собой практически идентичные триплеты с соотношением интенсивностей компонент, близким к 1:1:1, и наблюдаемым расщеплением линий 1,8-1,9 мТл в диапазоне поглощенных доз от 10 до 90 кГр (рисунки 57 и 58).

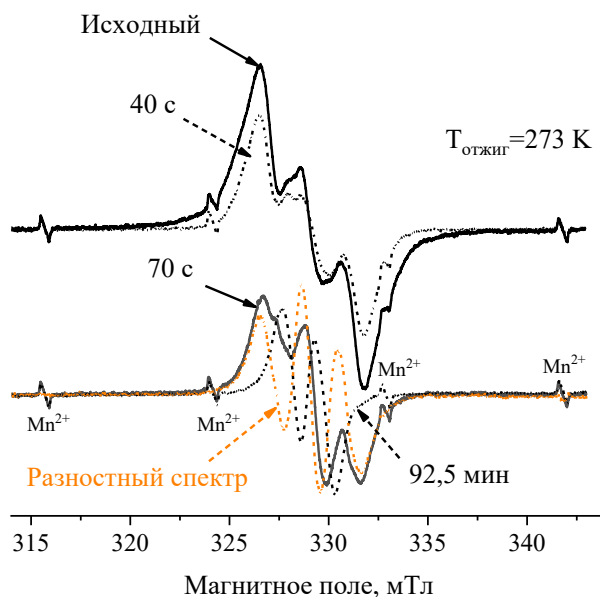


Рисунок 57 – Спектры ЭПР комплекса $18K6 \cdot CaCl_2$, облученного при 77 К и подвергнутого разогреву при 273 К. Времена разогрева приведены на рисунке. Разностный спектр (оранжевый пунктир) соответствует макроциклическим радикалам $-O-\dot{C}H-CH_2-$, дублетный сигнал (черный пунктир в нижней части рисунка) – радикалам $-\dot{C}H-C(H)=O$

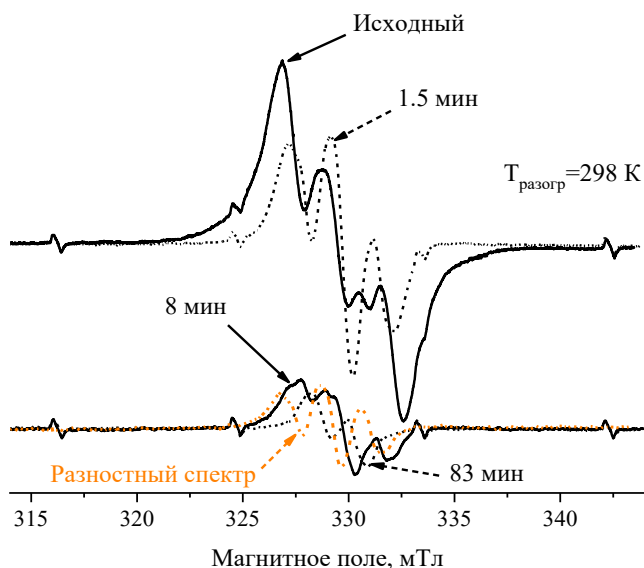


Рисунок 58 – Спектры ЭПР комплекса $18K6 \cdot SrCl_2$, облученного при 77 К и подвергнутого разогреву при 298 К. Времена разогрева приведены на рисунке. Разностный спектр (оранжевый пунктир) соответствует макроциклическим радикалам $-O-\dot{C}H-CH_2-$, дублетный сигнал (черный пунктир в нижней части рисунка) – радикалам $-\dot{C}H-C(H)=O$

Повышение температуры образцов с 77 К до $T_{\text{разогр}}$ (указаны на рисунках 57 и 58), привело к необратимым изменениям вида спектров и резкому падению концентрации

радикалов (рисунок 51). При временах разогрева, превышающих 20 мин, в составе парамагнитных продуктов радиолитического разложения $18K6 \cdot CaCl_2$ и $18K6 \cdot SrCl_2$ преобладали радикалы разрыва макроцикла $-\dot{C}H-C(H)=O$, которым соответствуют дублеты с наблюдаемым расщеплением 1,7-1,8 мТл, отношением интенсивностей 1:1 и $g=2,0042-2,0043$. Концентрация данных частиц оставалась практически постоянной при увеличении времени разогрева. Разностные спектры, полученные при временах $\tau_{\text{разогр}}$ в диапазоне от минут до нескольких десятков минут, соответствуют макроциклическим $-O-\dot{C}H-CH_2-$ радикалам (оранжевые пунктиры, показаны в нижней части рисунков). После 80-90 мин прогрева образцов сигнал ациклических $-\dot{C}H-C(H)=O$ радикалов был единственным в экспериментальных спектрах.

К третьей группе относятся комплексы $18K6 \cdot SrBr_2 \cdot 0,5H_2O$, $18K6 \cdot SrI_2 \cdot 0,5H_2O$ и $18K6 \cdot BaCl_2 \cdot 2H_2O$ [175]. Спектры ЭПР данных соединений выглядят как хорошо разрешенные триплетные сигналы с наблюдаемым расщеплением 1,8-2,1 мТл и g -фактором 2,0035 (рисунки 59-61), которые практически идентичны сигналам комплексов $18K6 \cdot Sr(BF_4)_2$ и $18K6 \cdot Sr(PF_6)_2$ [180], описанным ниже в *разделе 7.1*.

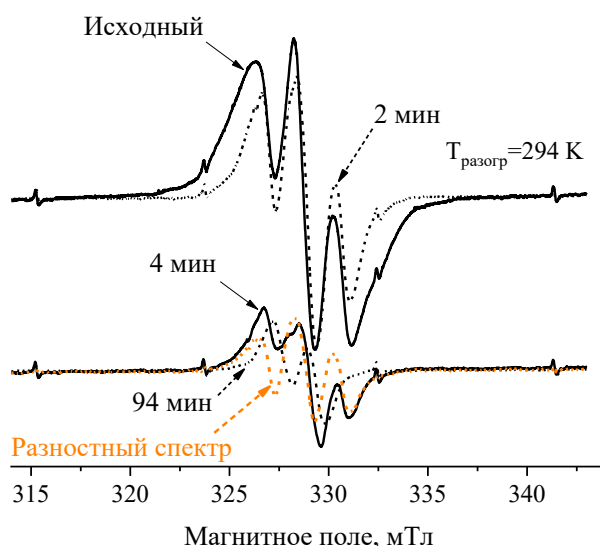


Рисунок 59 – Спектры ЭПР комплекса $18K6 \cdot SrBr_2 \cdot 0,5H_2O$, облученного при 77 К и подвергнутого разогреву при 294 К. Времена разогрева приведены на рисунке. Разностный спектр (оранжевый пунктир) соответствует макроциклическим радикалам $-O-\dot{C}H-CH_2-$, дублетный сигнал (черный пунктир в нижней части рисунка) – радикалам $-\dot{C}H-C(H)=O$

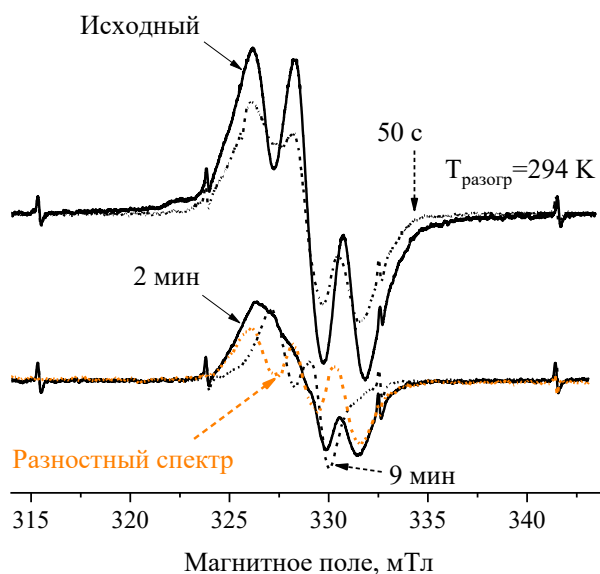


Рисунок 60 – Спектры ЭПР комплекса $18K6 \cdot SrI_2 \cdot 0,5H_2O$, облученного при 77 К и подвергнутого разогреву при 294 К. Времена разогрева приведены на рисунке. Разностный спектр (оранжевый пунктир) соответствует макроциклическим радикалам $O-\dot{C}H-CH_2-$, дублетный сигнал (черный пунктир в нижней части рисунка) – радикалам $-\dot{C}H-C(H)=O$

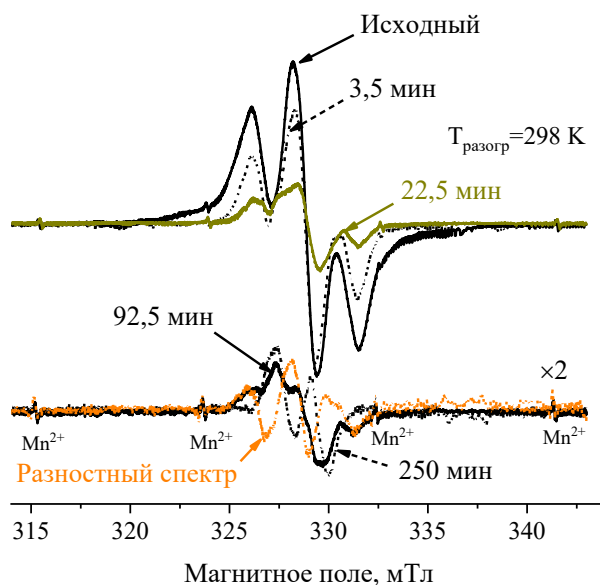
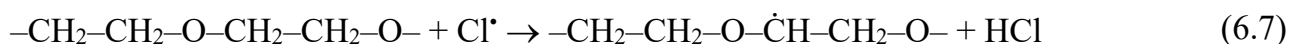
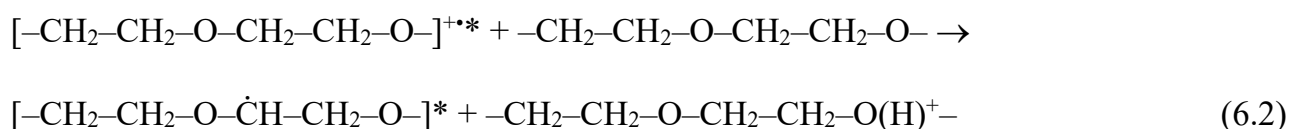


Рисунок 61 – Спектры ЭПР комплекса $18C6 \cdot BaCl_2 \cdot 2H_2O$, облученного при 77 К и подвергнутого разогреву при 298 К. Времена разогрева приведены на рисунке. Разностный спектр (оранжевый пунктир) соответствует макроциклическим радикалам $O-\dot{C}H-CH_2-$, дублетный сигнал (черный пунктир в нижней части рисунка) – радикалам $-\dot{C}H-C(H)=O$. Спектры в нижней части рисунка увеличены в 2 раза

Спектры, представленные на рисунках 59-61, достаточно хорошо описываются суперпозицией сигналов макроциклических и ациклических радикалов.

6.2 Влияние катиона ЩЗМ на разрыв макроцикла в комплексах $18K6 \cdot MeCl_2 \cdot nH_2O$

Радиационно-химическая деструкция макроцикла 18K6, связанная с “раскрытием” цикла в свободном КЭ (*подраздел 3.1*) и его комплексах с галогенсодержащими солями ЩЗМ, инициируется в результате **прямого** действия ионизирующего излучения и описывается последовательностью реакций 6.1-6.3, показанных ниже. Ионизация макроциклического компонента комплекса (реакция 6.1) дает “горячие” первичные катион-радикалы $[-O-CH_2-CH_2-]^{+*}$ [113], депротонирование которых в ходе протекания реакции 6.2 приводит к возбужденным нейтральным $[-O-\dot{C}H-CH_2-]^*$ радикалам, которые подвергаются последующей перегруппировке с разрывом С–О связи макроцикла с образованием $-\dot{C}H-C(H)=O$ (реакция 6.3). Примеры фрагментации «высоковозбужденных» промежуточных продуктов радиолиза были описаны ранее при исследовании механизма радиолиза кислородсодержащих молекул в матрицах аргона [267].



Депротонирование первичных $[-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-]^{+*}$ катион-радикалов, находящихся в основном состоянии, дает нейтральные макроциклические $-O-\dot{C}H-CH_2-$ радикалы. Кроме того, данные частицы образуются во вторичных радикальных реакциях

при взаимодействии атомарного водорода с молекулой 18K6 (реакции 6.4-6.5), а также в процессах, инициируемых продуктами радиолиза галогенид-аниона (реакции 6.6 и 6.7).

Как уже было отмечено выше, характерной особенностью превращений комплексов $18K6 \cdot MeCl_2 \cdot nH_2O$ является селективная гибель радикалов $-O-\dot{C}H-CH_2-$ в ходе пост-радиационного разогрева облученных образцов при предварительно выбранной повышенной температуре ($T_{разогр} \gg 77$ K). Значения $T_{разогр}$ приведены на рисунках 50 и 59-61. Ациклические радикалы $-\dot{C}H-C(H)=O$ устойчивы при $T_{разогр}$, что дает возможность количественно оценить их вклад в общий исходный состав радикальных продуктов радиолиза (рисунок 51).

Один из ключевых результатов, полученных при изучении радиолиза комплексов $18K6 \cdot MeCl_2 \cdot nH_2O$, состоял в том, что доля радикалов $-\dot{C}H-C(H)=O$ в общем составе парамагнитных продуктов радиолиза, за исключением комплекса с хлоридом магния, существенно ниже, чем в «свободном» 18K6 (таблица 18). Обнаруженная тенденция связана более низким потенциалом ионизации хлорид-аниона ($ПИ_{Cl-анион} = 3,6$ [268]) по сравнению с ПИ 18K6 ($ПИ_{18K6} = 9,7$ эВ [146, 269]), что инициирует перенос "дырки" от макроциклического катион-радикала $18K6^{+*}$ (или $-O-CH_2-CH_2-\dot{+}$) к аниону A^- (реакция 6.6). Таким образом, обеспечивается радиационная защита макроцикла. В результате передачи заряда подавляются реакции 6.2-6.3, ответственные за деструкцию макроцикла, и образуется нейтральная молекула 18K6. При этом увеличивается вклад косвенного действия ионизирующего излучения в общий механизм процесса за счет вторичных реакций атомарного хлора с 18K6, что приводит к росту доли макроциклических $-O-\dot{C}H-CH_2-$ радикалов в продуктах радиолиза $18K6 \cdot MeCl_2 \cdot nH_2O$ (реакция 6.7).

Таблица 18 – Относительное содержание радикалов разрыва макроцикла и электронные доли компонентов в комплексах $18K6 \cdot MeCl_2 \cdot nH_2O$

Соединение	$\epsilon_{K\dot{C}}$	$\epsilon_{анион}$	ϵ_{Me2+}	ϵ_{H_2O}	Разрыв макроцикла*, %
18K6	1	-	-	-	>35 [180]
$18K6 \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$	0,57	0,14	0,05	0,24	$34,8 \pm 1,5$ [175]
$18K6 \cdot CaCl_2$	0,73	0,17	0,10	-	$13,5 \pm 1,2$ [175]
$18K6 \cdot SrCl_2$	0,67	0,16	0,17	-	$5,5 \pm 0,5$ [175]
$18K6 \cdot BaCl_2 \cdot 2H_2O$	0,57	0,13	0,22	0,08	$5,9 \pm 0,9$ [175]

* - доля радикалов $\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$, определенная из кинетических кривых (участки выхода зависимостей на "плато", рисунок 51)

Результаты, представленные в таблице 18 и на рисунке 62, свидетельствуют о заметном влиянии размера катиона на устойчивость макроцикла к разрыву, протекающему на ранних стадиях радиолиза. «Защита» макроцикла хлорид-анионом приводит в тому, что доля разрыва полиэфирного кольца в комплексах 18K6 с хлоридами стронция и бария крайне мала (5-6%). В тоже время для 18K6·CaCl₂ это значение составило ~13%, а в случае 18K6·MgCl₂·6H₂O вклад радикалов раскрытия цикла в общий состав парамагнитных продуктов оказался еще более высоким (рисунок 51, таблица 18) и был близок к значению, полученному для свободного 18K6. Исходя из обнаруженного в настоящей диссертационной работе эффекта переноса положительного заряда с макроцикла на анион [184] и принимая во внимание почти равные электронные доли краун-эфира в комплексах 18K6·MgCl₂·6H₂O и 18K6·BaCl₂·2H₂O ($\epsilon_{\text{КЭ}}=0,57$, таблица 17), относительная концентрация радикалов $\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$ в двух данных соединениях, на первый взгляд, должна быть одной и той же. Однако эксперимент показывает примерно 6-кратную разницу (рисунок 62 и таблица 18).

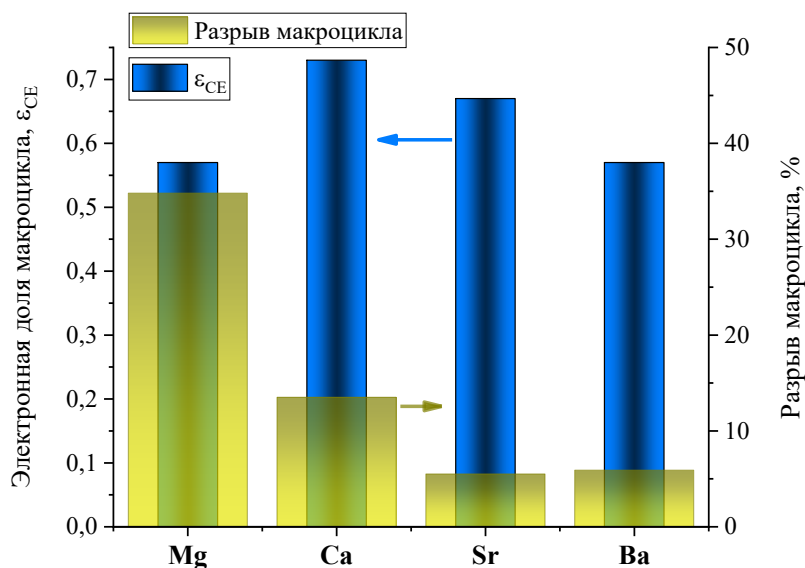


Рисунок 62 – Влияние размера катиона на относительный выход разрыва макроцикла при низкотемпературном (77 К) радиолизе комплексов 18K6 с хлоридами ЦЗМ. Столбцы оливкового цвета соответствуют доле продуктов разрыва макроцикла, столбцы синего цвета показывают электронную долю макроцикла

Причина снижения устойчивости макроцикла к разрыву в случае $18K6 \cdot CaCl_2$ и, в особенности, $18K6 \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, по сравнению с комплексами с $SrCl_2$ и $BaCl_2$, заключается в значительной конформационной перестройке полиэфирного кольца $18K6$, протекающей при связывании «небольших» катионов. Выбранные в качестве исследуемых объектов соединения относятся к так называемым комплексам “включения”, конформация макроцикла в которых зависит от соответствия диаметра катиона металла ($D_{\text{катион}}$) размеру полости полиэфирного кольца. Сравнение этих параметров для $18K6 \cdot MeCl_2 \cdot nH_2O$ показывает, что диаметры двух катионов, Sr^{2+} и Ba^{2+} , приблизительно соответствуют полости $18K6$, тогда как диаметр Ca^{2+} и особенно Mg^{2+} значительно меньше (Таблица 19). Таким образом, чем меньше катион подходит по размеру полости $18K6$, тем выше содержание продуктов разрыва макроцикла: $18K6 \cdot BaCl_2 \cdot 2H_2O \approx 18K6 \cdot SrCl_2 < 18K6 \cdot CaCl_2 \ll 18K6 \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (рисунок 62).

Согласно опубликованным ранее результатам квантово-химических расчетов [270], уменьшение $D_{\text{катион}}$ ЦЗМ, координированного в полости полиэфирного кольца $18K6$, усиливает донорно-акцепторное взаимодействие $Me^{2+} \cdots O$, укорачивает связи $Me-O$ (Таблица 19), изменяет торсионные углы ($O-C-C-O$ и $C-O-C-C$) и, в итоге, искажает симметрию краун-эфира [66, 68, 71, 270].

Таблица 19 – Геометрические параметры изученных комплексов и плотность заряда катиона Me^{2+}

Соединение	$D_{\text{катион}}, \text{\AA}$	Расчетное значение $Me-O, \text{\AA}$	Экспериментальное значение $Me-O, \text{\AA}$
$18K6$	2,6–3,2 $\text{\AA}^*$	–	–
$18K6 \cdot Mg^{2+}$	1,30 [50]	2,13 [247], 2,188 [270]	2,20-2,33 [66]
$18K6 \cdot Y^{3+}$	2,02 [272]		2,41-2,47 [182, 271]
$18K6 \cdot Ca^{2+}$	1,98 [50]	2,40 [247], 2,615 [270]	2,59 [68]
$18K6 \cdot Sr^{2+}$	2,26 [50]	2,61 [247], 2,690 [270]	2,686 [71]
$18K6 \cdot Ba^{2+}$	2,70 [50]	2,77 [247], 2,777 [270]	2,846 [71]

* Размер “полости” макроцикла [50]

Неэквивалентность конформаций макроцикла в комплексах $18K6$ с хлоридами ЦЗМ приводит к заметным отличиям в их термодинамическом поведении и в ИК-спектрах, выявленным при выполнении настоящей работы [24]. Термическая деструкция

необлученных $18K6 \cdot MeCl_2 \cdot nH_2O$ происходит, когда повышение температуры образца достаточно для разрыва донорно-акцепторных связей $Me^{2+} \cdots O$, т. е. когда тепловая энергия превышает энергию связывания катионов ($E_{связ}$). Процесс термолита дегидратированного комплекса в целом описывается реакцией 6.8, а стадия испарения свободного макроцикла отражается на ТГА зависимости в виде области резкой потери массы (рисунок 63):

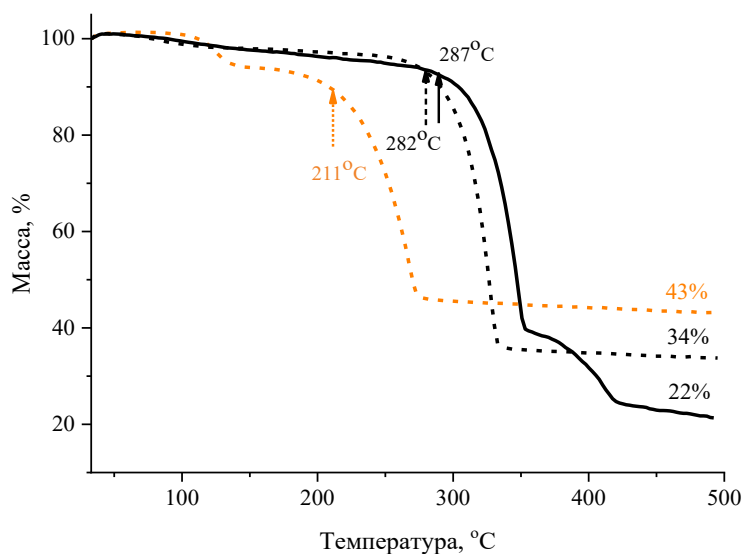


Рисунок 63 – Термогравиметрический анализ (ТГА) комплексов $18K6 \cdot CaCl_2$ (черная сплошная линия), $18K6 \cdot SrCl_2$ (черный пунктир) и $18K6 \cdot BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (оранжевый пунктир). Температуры потери 5% массы ($T_{5\%}$) показаны стрелками

Таким образом, представляется логичным использовать термогравиметрический анализ для сравнительной оценки $Me^{2+} \cdots O$ взаимодействия в комплексах $18K6 \cdot MeCl_2 \cdot nH_2O$. Качественным критерием, удобным для проведения сравнения термической стойкости комплексов, является температура начала их разрушения, в частности температура 5%-ной потери массы ($T_{5\%}$). Оказалось, что комплекс с хлоридом бария обладает наименьшей $T_{5\%}$, тогда как значения $T_{5\%}$ для $18K6 \cdot CaCl_2$ и $18K6 \cdot SrCl_2$ были близки друг к другу: Ba^{2+} (211°C) < Sr^{2+} (280°C) $\approx$ Ca^{2+} (287°C). Другими словами, термическая стойкость $18K6 \cdot MeCl_2$ зависит от величины диаметра катиона Me^{2+} и прямо пропорциональна энергии взаимодействия $Me^{2+} \cdots O_{18K6}$ в ряду данных соединений [270]. Сопоставимые значения $T_{5\%}$ для $18K6 \cdot CaCl_2$ и $18K6 \cdot SrCl_2$ (рисунок 63) можно рассматривать как свидетельство примерно равных значений $E_{связ}$ и близости

конформаций 18-членного макроцикла в этих соединениях. Данный вывод подтверждается результатами анализа ИК-спектров $18K6 \cdot MeCl_2 \cdot nH_2O$ (рисунок 64) в области колебательных частот от 1200 до 750 cm^{-1} , которые относятся, в частности, к конформационно-чувствительными асимметричными $\nu_{ассим}(C-O-C)$ и симметричными $\nu_{сим}(C-O-C)$ валентным колебаниям полиэфирных фрагментов и маятниковым колебаниям $\rho(CH_2)$ метиленовых групп макроцикла. Только одна полоса поглощения (п. п.) доминирует в комплексах $18K6 \cdot CaCl_2$ (1101 cm^{-1}) и $18K6 \cdot SrCl_2$, (1093 cm^{-1}) в диапазоне $\nu_{ассим}(C-O-C)$. Аналогичная тенденция наблюдается для колебаний $\rho(CH_2)$, где был обнаружен только один максимум в области 980-970 cm^{-1} .

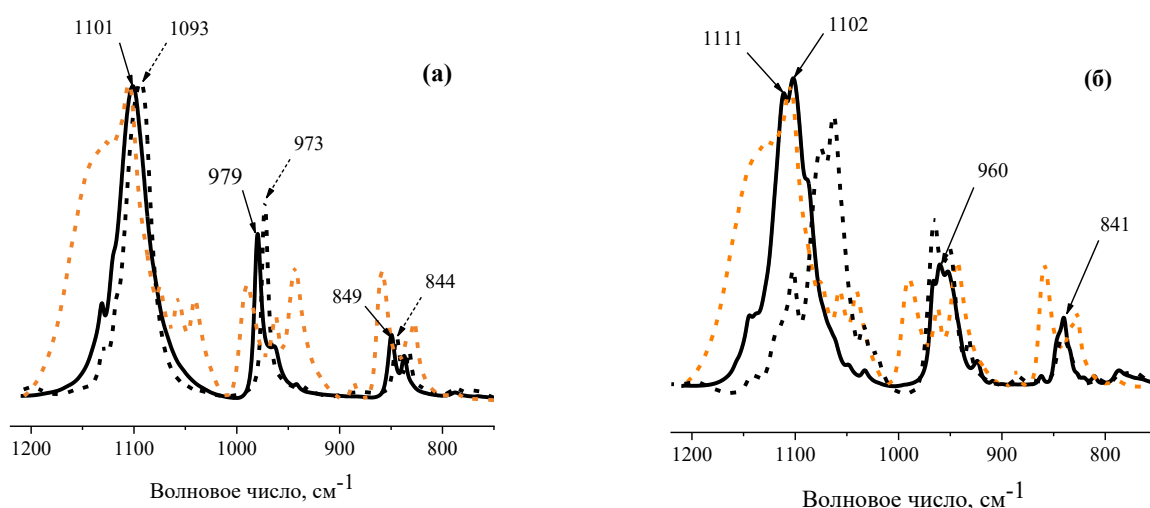


Рисунок 64 – ИК-спектры комплексов $18K6 \cdot CaCl_2$ ((а), черная сплошная линия), $18K6 \cdot SrCl_2$ ((а), черный пунктир) и $18K6 \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ((б), черная сплошная линия) в диапазоне 1200-750 cm^{-1} . Для сравнения приведены ИК-спектры "свободного" 18K6 (оранжевые пунктирные линии) и $18K6 \cdot YCl_3 \cdot 4,25H_2O$ ((б), черный пунктир)

Другими словами, колебательные спектры этих соединений характеризуются небольшим числом полос поглощения (одна/две) в каждой из конформационно чувствительных областей и свидетельствуют о сходстве конформаций их макроциклов. В то же время, более широкая полоса $\nu_{ассим}(C-O-C)$ (~ 1100 cm^{-1}) и появление низкочастотного плеча на полосе поглощения, относящейся к $\rho(CH_2)$, указывают на более сильное разупорядочение элементарных $-CH_2-CH_2-O-$ звеньев в $18K6 \cdot CaCl_2$ и, более того, на присутствие в данном комплексе двух конформеров 18K6. Именно конформационная неоднородность и более низкая симметрия макроцикла в одном из конформеров комплекса Ca^{2+} (симметрия C_2 или D_2) приводят к заметному увеличению относительной концентрации радикалов разрыва макроцикла в продуктах радиолиза.

Напротив, более симметричный комплекс 18K6 с Ba^{2+} (симметрия D_{3d}) демонстрирует высокую устойчивость к радиационно-химическому раскрытию цикла. Комплекс $18\text{K6} \cdot \text{SrCl}_2$ занимает промежуточное положение.

Как было показано выше (таблица 18 и рисунок 62), при радиолизе (77 К) $18\text{K6} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ наблюдается «аномально» высокое относительное содержание ациклических $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$ радикалов. Из анализа литературы известно, что комплекс 18K6 с хлоридом магния может существовать в гидратированном и безводном состоянии. Ранее методом РСА было установлено, что *безводном* комплексе с хлоридом магния макроцикл 18K6 принимает сильно искаженную, изогнутую конформацию [66]. Позднее были опубликованы результаты квантово-химических расчетов [247], в соответствии с которыми в изолированном комплексе с катионом магния (газофазные условия) данный макроцикл имеет искаженную D_2 симметрию. Исходя из этого и принимая во внимание обнаруженную в настоящей работе взаимосвязь симметрии полиэфирного кольца и его радиационной стойкости, было бы логичным ожидать значительное увеличение вклада продуктов разрыва в безводном $18\text{K6} \cdot \text{MgCl}_2$. Однако исследованное в настоящей работе соединение является *гидратированным* ($18\text{K6} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), что усложняет ситуацию. РСА кристаллогидратных комплексов 18K6 с нитратом [50], тиоцианатом [273] и бромидом [67] магния свидетельствует, что молекулы воды включены во внутреннюю координационную сферу, в результате чего существенной конформационной перестройки макроцикла не происходит. Он имеет симметрию C_i , структурно схожую с симметрией свободного 18K6. Соответственно, в таком случае нет никаких оснований ожидать усиленной радиационно-химической деструкции макроцикла, вызванной искажением макроцикла.

Для разрешения данного противоречия и понимания вклада структурных факторов в радиационную стойкость комплекса $18\text{K6} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ представляется полезным привлечь результаты исследования радиолиза комплекса $18\text{K6} \cdot \text{YCl}_3 \cdot 4,25\text{H}_2\text{O}$, который, с одной стороны, является комплексом включения [271], а с другой - демонстрирует сходное с «магниевым» комплексом радиационно-химическое поведение. Хотя диаметр катиона иттрия больше, чем у катиона магния (Таблица 19), больший положительный заряд приводит к близким значениям плотности заряда (ρ) - 102 и 120 для Y^{3+} и Mg^{2+} [274], соответственно. Обращает на себя внимание то, что у двух данных катионов величина ρ

существенно выше, чем у Sr^{2+} (33) и Ba^{2+} (23). Высокая плотность заряда и небольшой размер катионов Mg^{2+} и Y^{3+} (Таблица 19) приводят к более сильной реорганизации полиэфирного кольца при комплексообразовании по сравнению с катионами Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} . Это отражается в заметном сокращении длины связей $\text{Me}-\text{O}$ и удлинении связей $\text{C}-\text{O}$ полиэфирного кольца. Так, например, известно, что межатомное расстояние $\text{Me}-\text{O}$ в комплексах магния и иттрия находится в диапазоне 2,20-2,47 Å [66, 182, 271], которое существенно меньше, чем в случае комплексов с Sr^{2+} (2,69 Å, Таблица 19). Конформационные изменения в комплексах с высоким значением ρ сопровождаются появлением характеристических особенностей в конформационно-чувствительной области ИК спектров. Прежде всего, речь идет о диапазоне частот от 1200 см^{-1} до 700 см^{-1} (рисунок 64б), который соответствует валентным ($\nu_{\text{ассим}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$, $\nu_{\text{сим}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$, $\nu(\text{C}-\text{C})$) и деформационным колебаниям (маятниковыми колебаниями метиленовых групп, $\rho(\text{CH}_2)$) и может быть использован для определения типа симметрии макроцикла [275, 276]. В частности, анализ ИК-спектра $18\text{K6} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 64б) показывает, что макроцикл имеет низкую симметрию, поскольку наблюдается многокомпонентность полос поглощения в областях асимметричных валентных $\nu_{\text{ассим}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ ($\sim 1100\text{ см}^{-1}$), маятниковых $\rho(\text{CH}_2)$ ($980\text{--}940\text{ см}^{-1}$) и симметричных валентных $\nu_{\text{сим}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ ($860\text{--}810\text{ см}^{-1}$) колебаний. Положение максимумов этих полос в «магниево» комплексе и свободном 18K6 заметно отличаются. Напротив, ИК-спектр $18\text{K6} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ практически идентичен спектру $18\text{K6} \cdot \text{YCl}_3 \cdot 4,25\text{H}_2\text{O}$ в областях колебаний $\rho(\text{CH}_2)$ и $\nu_{\text{сим}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ [179], указывая на сходство конформаций 18K6 в двух данных соединениях. Более того, многокомпонентность полос поглощения колебаний $\nu_{\text{ассим}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ и $\rho(\text{CH}_2)$ и их сдвиг, относительно спектров симметричных комплексов с Sr^{2+} и Ba^{2+} , в низкочастотную область коррелирует с предсказанной теоретически и подтвержденной экспериментально [247] тенденцией для комплекса $18\text{K6} \cdot \text{Mg}^{2+}$, в котором макроцикл обладает D_2 симметрией в газофазных условиях. Отсюда вытекает, что два комплекса, демонстрирующих «аномальные» радиационно-химические характеристики, $18\text{K6} \cdot \text{YCl}_3 \cdot 4,25\text{H}_2\text{O}$ и $18\text{K6} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, с одной стороны, являются комплексами включения, в которых катион металла находится внутри полости полиэфирного кольца. И, с другой стороны, макроцикл в этих соединениях демонстрирует сходную D_2 -симметрию. Соответственно, с учетом того, что спектры ЭПР комплексов $18\text{K6} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $18\text{K6} \cdot \text{YCl}_3 \cdot 4,25\text{H}_2\text{O}$, облученных при 77 К, практически идентичны,

и для данных соединений характерно высокое относительное содержание продуктов разрыва цикла, можно заключить, что их чувствительность к радиационно-индуцированному разрыву полиэфирного кольца обусловлена именно D_2 -симметрией макроцикла.

6.3 Влияние аниона на разрыв макроцикла в комплексах $18K6 \cdot SrA_2 \cdot nH_2O$

Варьирование природы галогенид-аниона в комплексах $18K6 \cdot SrA_2 \cdot nH_2O$, где анион A^- представляет собой Cl^- , Br^- или I^- , позволяет проанализировать влияние электронных (потенциал ионизации аниона, электронная доля макроцикла) и структурных (конформационных) факторов на относительный выход разрыва 18-членного макроцикла при радиоллизе [175]. Исходя из описанного выше механизма защиты полиэфирного кольца за счет переноса "дырки" от макроциклического катион-радикала к галогенид-аниону, было бы логично ожидать снижения относительной концентрации радикалов $-\dot{C}H-C(H)=O$ в комплексе и усиления его радиационной защиты при замене Cl^- на I^- , поскольку потенциал ионизации аниона уменьшается в ряду $Cl^- > Br^- > I^-$ (Таблица 20).

Таблица 20 – Потенциалы ионизации галогенид-анионов, электронные доли компонентов и разрыв макроцикла в комплексах $18K6 \cdot SrA_2 \cdot nH_2O$

Соединение	$\epsilon_{K\dot{A}}$	$\epsilon_{анион}$	$\epsilon_{Sr^{2+}}$	Разрыв макроцикла, %	ПИ _{анион} , эВ
$18K6 \cdot SrCl_2$	0,67	0,16	0,17	$5,5 \pm 0,5\%$	3,6 [268]
$18K6 \cdot SrBr_2 \cdot 0,5H_2O^*$	0,56	0,27	0,15	$7,4 \pm 1,0\%$	3,37 [277]
$18K6 \cdot SrI_2 \cdot 0,5H_2O^*$	0,49	0,36	0,13	$11,3 \pm 0,9\%$	3,06 [278]

* Значения ϵ_{H_2O} в комплексах $18K6 \cdot SrBr_2 \cdot 0,5H_2O$ и $18K6 \cdot SrI_2 \cdot 0,5H_2O$ равны 0,02.

Однако обнаруженная тенденция оказалась диаметрально противоположной – комплексы 18K6 с галогенсодержащими солями стронция располагаются в следующем порядке убывания относительного содержания радикалов $-\dot{C}H-C(H)=O$: $18K6 \cdot SrI_2 \cdot 0,5H_2O$ (3,06 эВ) > $18K6 \cdot SrBr_2 \cdot 0,5H_2O$ (3,37 эВ) > $18K6 \cdot SrCl_2$ (3,6 эВ) (рисунок 65).

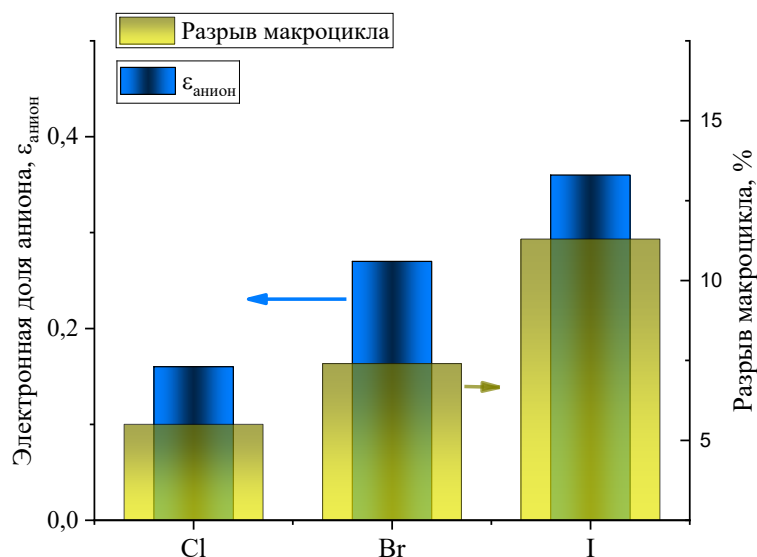


Рисунок 65 – Влияние аниона на относительный выход разрыва макроцикла при низкотемпературном (77 К) радиоллизе комплексов 18К6 с галогенсодержащими солями стронция. Оливковые столбцы показывают долю продуктов разрыва макроцикла, синие столбцы – электронную долю аниона. Содержание ациклических $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$ радикалов в общем составе продуктов радиолиза $18\text{K6}\cdot\text{SrA}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ было получено из кинетических кривых гибели радикалов (рисунок 66)

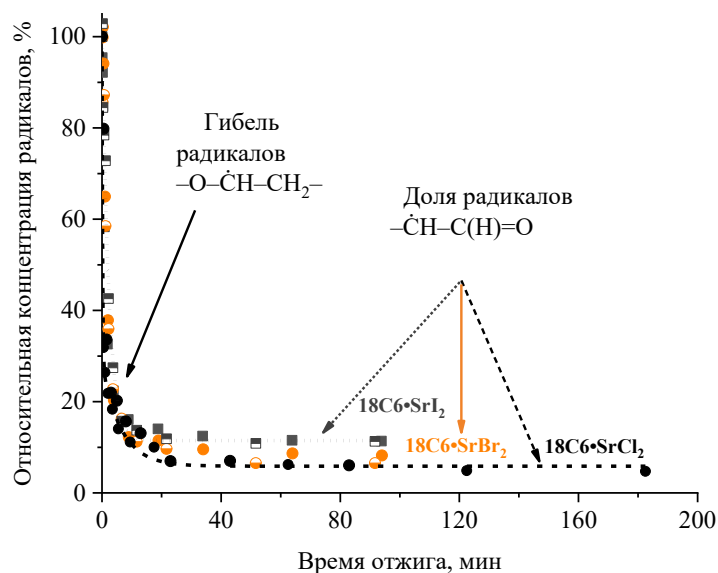


Рисунок 66 – Кинетика гибели радикалов в комплексах $18\text{K6}\cdot\text{SrCl}_2$, $18\text{K6}\cdot\text{SrBr}_2\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и $18\text{C6}\cdot\text{SrI}_2\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ облученных при 77 К и подвергнутых разогреву при 294 К. Поглощенная доза составляла 80 кГр

Кроме того, неожиданно оказалось, что с увеличением электронной доли ($\epsilon_{\text{анион}}$) аниона в $18\text{K6}\cdot\text{SrA}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ происходило снижение устойчивости макроцикла к разрыву.

На первый взгляд, рост $\epsilon_{\text{анион}}$ в ряду $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ и, следовательно, уменьшение электронной доли макроцикла ($\epsilon_{\text{КЭ}}$) в этих комплексах (Таблица 19) должно снизить вероятность разрыва макроцикла в процессах, инициированных прямым действием излучения. В таком случае логично ждать рост вклада косвенного действия ИИ в общий механизм радиолиза и образование «дополнительного» количества макроциклических $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ радикалов в результате взаимодействия атомарного галогена ($\cdot\text{A}$) с метиленовой группой 18K6:



Тем не менее полученные экспериментальные данные (рисунок 65) заметно контрастируют с ожидаемой тенденцией. Причина этого заключается во влиянии конформационного фактора на радиационный разрыв макроцикла. Действительно, радиус аниона растет в ряду Cl^- (0,181 нм) $<$ Br^- (0,196 нм) $<$ I^- (0,220 нм) [279], что приводит к снижению плотности отрицательного заряда на A^- , ослаблению взаимодействия Sr^{2+} с галогенид-анионом и, соответственно, усилению ион-дипольного взаимодействия катиона с донорными атомами полиэфирного кольца ($E_{\text{связ}}$). Вследствие этого конформации макроцикла в комплексах 18K6 с хлоридом, бромидом и йодидом стронция отличаются друг от друга, что следует из анализа опубликованных данных РСА [71, 74]. Так, один из углов $\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{O}$ (44°) в 18K6·SrI₂ [74] на 16° меньше величины идеальной для гош-конформации (60°). Это приводит к значительному отклонению конформации макроцикла в комплексе с йодидом стронция от упорядоченной структуры с D_{3d} симметрией.

Об усилении взаимодействия $\text{Sr}^{2+} \cdots \text{O}$ в комплексах 18K6·SrA₂·nH₂O, содержащих большие анионы (Br^- и I^-), также свидетельствуют данные ТГА [24], полученные в ходе выполнения настоящей диссертационной работы. В частности, при переходе от хлорид-аниона к бромиду или йодиду наблюдается повышение температуры начала термической деструкции комплекса ($T_{5\%}$) более чем на 100°C (рисунок 67).

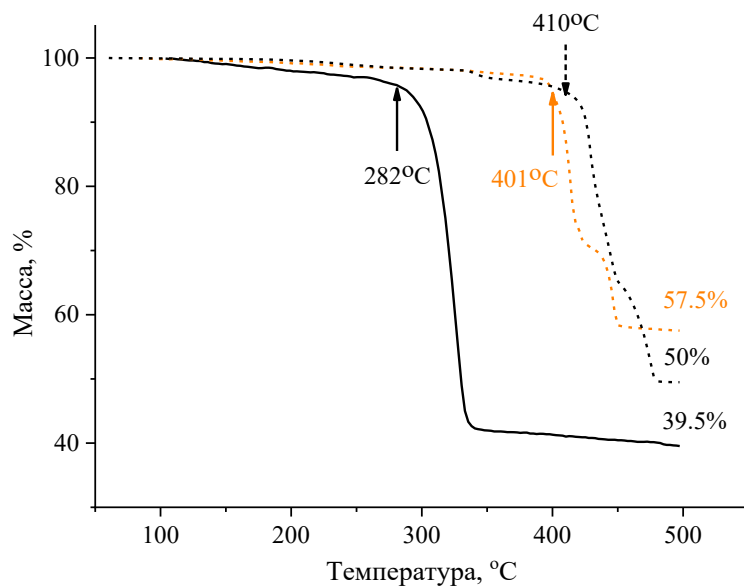


Рисунок 67 – Термогравиметрический анализ (ТГА) комплексов 18K6·SrCl₂ (черная сплошная линия), 18K6·SrBr₂·0,5H₂O (черный пунктир) и 18K6·SrI₂·0,5H₂O (оранжевый пунктир). Температуры потери 5% массы (T_{5%}) показаны стрелками

Неэквивалентность конформаций макроцикла в комплексах 18K6·с галогенидами стронция отражается на положении и ширине полос поглощения в их ИК-спектрах. Общую тенденцию можно описать следующим образом - увеличение размера аниона приводит к уширению полос поглощения в области конформационно-чувствительных колебаний полиэфирного кольца и смещению их максимумов в низкочастотную область (рисунок 68). В соответствии с опубликованными ранее данными квантово-химических расчетов [247], в комплексах 18K6·Sr²⁺ возможно сосуществование двух стабильных конформеров макроцикла с симметрией C_2 и D_{3d} . В случае D_{3d} симметрии рассчитанный ИК-спектр состоял из одной узкой полосы поглощения в области $\nu_{\text{асим}}(\text{C-O-C})$ и одной – в области маятниковых колебаний метиленовых групп $\rho(\text{CH}_2)$ (972–968 см⁻¹). Для C_2 симметрии полоса поглощения, соответствующая колебаниям $\nu_{\text{асим}}(\text{C-O-C})$, была уширена и имела низкочастотное плечо. Это коррелирует с видом ИК-спектров, полученных в настоящей работе и приведенных на рисунке 68. Отсюда следует, что конформер с D_{3d} симметрией доминирует в 18K6·SrCl₂, симметрия C_2 характерна для 18K6·SrI₂·0,5H₂O, и структура смешанного типа реализуется в 18K6·SrBr₂·0,5H₂O с преобладанием D_{3d} симметрии. Именно сходство конформаций макроцикла в 18K6·SrI₂·0,5H₂O и 18K6·CaCl₂ (симметрия C_2) может быть причиной сопоставимых

значений относительных радиационно-химических выходов радикалов раскрытия цикла (рисунки 62 и 65) при радиолизе этих соединений.

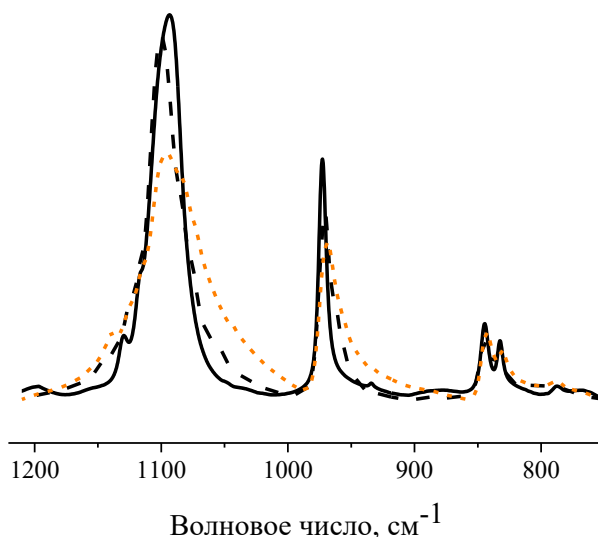


Рисунок 68 – ИК-спектры $18K6 \cdot SrCl_2$ (сплошная черная линия), $18K6 \cdot SrBr_2 \cdot 0,5H_2O$ (черный пунктир) и $18K6 \cdot SrI_2 \cdot 0,5H_2O$ (оранжевый пунктир)

Из приведенного выше анализа следует, что радиационная стойкость комплексов $18K6 \cdot SrA_2 \cdot nH_2O$ к разрыву макроцикла, который протекает на начальных стадиях радиолиза, определяется конкуренцией радиационно-химического и конформационного факторов. Первый связан с защитным действием анионного компонента комплекса, который, за счет процесса переноса “дырки” от первичного макроциклического катион-радикала к галогенид-аниону, подавляет образование радикалов разрыва кольца. Этот канал защиты особенно эффективен в соединениях, которые характеризуются высокой симметрией (D_{3d}). Типичными примерами являются комплексы $18K6 \cdot SrCl_2$ и $18K6 \cdot BaCl_2 \cdot 2H_2O$. Относительная концентрация радикалов $-\dot{C}H-C(H)=O$ в этих комплексах не превышает 5-6% от общего числа парамагнитных центров. Второй фактор обусловлен влиянием размера катиона ЩЗМ на симметрию макроцикла. Катионы, диаметр которых меньше размера полости $18K6$, значительно усиливают радиационно-химическую деструкцию полиэфирного кольца из-за его конформационной перестройки. Так, доля радикалов разрыва макроцикла при радиолизе $18K6 \cdot CaCl_2$, макроцикл которого демонстрирует характерные черты менее симметричной C_2 конформации, была почти в три раза выше, чем в соединениях с D_{3d} -симметрией. Следует отметить, что

специфические особенности C_2 симметрии также были обнаружены при конформационном анализе комплекса $18K6 \cdot SrI_2 \cdot 0,5H_2O$, облучение которого также приводит к более высокому (по сравнению с $18K6 \cdot SrCl_2$) относительному выходу $\dot{C}H-C(H)=O$ радикалов. Другими словами, снижение плотности отрицательного заряда на галогенид-анионе комплекса приводило к таким же изменениям, как и уменьшение диаметра катиона, включенного в макроциклическую полость.

Значительное искажение макроцикла $18K6$, наблюдаемое в комплексах с «маленькими» (относительно размера макроциклической полости) катионами, подавляет защитный эффект аниона. Примерами являются $18K6 \cdot YCl_3 \cdot 4,25H_2O$ [179] и $18K6 \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ [175]. Макроциклы этих двух соединений с симметрией, близкой к D_2 , оказались весьма чувствительны к радиационно-индуцированному раскрытию цикла.

Рассмотренные выше особенности механизма радиолиза комплексов $18K6 \cdot MeCl_2 \cdot nH_2O$ могут играть значительную роль при облучении реальных краун-содержащих экстрагентов в условиях доминирования прямого действия ионизирующего излучения на макроциклические компоненты. Одним из вариантов реализации такой ситуации является радиолиз концентрированных растворов КЭ в разбавителях с потенциалом ионизации превышающим или равным ПИ макроцикла (разветвленные алканы и одноатомные алифатические спирты с высокой молекулярной массой, например октанол, деканол и т. д.). В частности, в качестве примера можно привести краун-содержащий компонент экстракционно-хроматографического материала Sr_Resin . При насыщении органической фазы (раствора КЭ в 1-октаноле) металлами с малым диаметром катиона (такими как Ca^{2+}) данная система будет подвергаться повышенной радиолитической деструкции макроцикла.

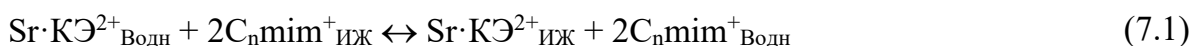
ГЛАВА 7. МЕХАНИЗМЫ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ КОМПЛЕКСОВ, МОДЕЛИРУЮЩИХ СОСТАВ МАКРОЦИКЛИЧЕСКОГО КОМПОНЕНТА СТРОНЦИЙ-СЕЛЕКТИВНЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ РАСТВОРОВ КРАУН-ЭФИРОВ

7.1 Радиолиз макроциклических комплексов с фторсодержащими солями стронция

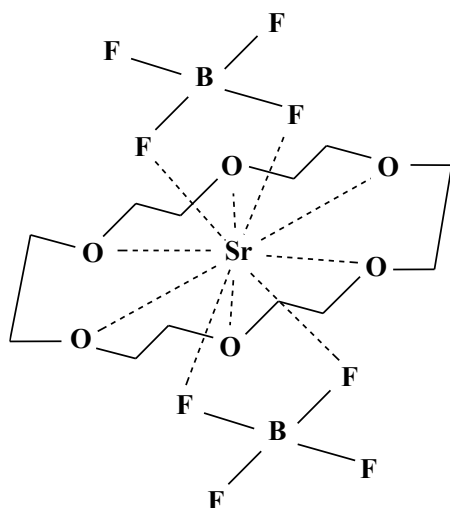
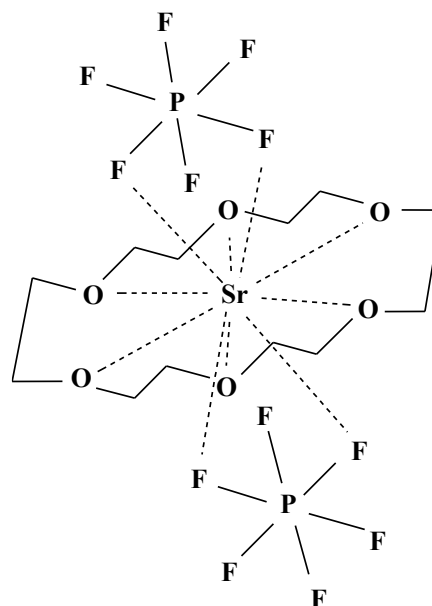
С начала 2000-х годов при разработке экстрагентов, предназначенных для селективного извлечения радионуклидов из отработанного ядерного топлива и радиоактивных отходов, в качестве перспективной альтернативы молекулярным растворителям рассматриваются ионные жидкости [117, 280]. Радиационная стойкость самих ИЖ оценивается как приемлемая [161, 281, 282]. В тоже время, в ряде работ [147, 159, 160, 283] было показано достаточно резкое снижение экстракционной способности растворов 18-членных КЭ в ИЖ на основе катионов $C_n\text{mim}^+$ (катионов имидазолия) под действием ионизирующего излучения. В качестве критерия стабильности облучаемой системы, как правило, был использован коэффициент распределения катионов Sr^{2+} (D_{Sr}) между водной и органической фазами. Ранее были предложены несколько концепций, объясняющих радиационную чувствительность системы КЭ/ИЖ. Так, в качестве одной из причин снижения D_{Sr} называлось химическое “блокирование” макроцикла кислотными продуктами радиолиза ионной жидкости [159]. Действительно, взаимодействие галогеноводородных кислот с полиэфирным кольцом дает протонированную форму КЭ, образование которой может быть причиной снижения эффективности извлечения катионов стронция. Однако, как сообщалось в работе [284], выходы кислотных продуктов радиолиза в ионных жидкостях на основе катиона имидазолия являются незначительными. В частности, содержание HF в $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$, облученном до 500 кГр, составляло 0,7% [282], тогда как D_{Sr} для этой системы после облучения снизился в 3 раза [159]. Альтернативно, сравнительно высокая деградация функциональных характеристик растворов КЭ в ИЖ была приписана ковалентному присоединению радикалов, образовавшихся из анионов ИЖ, к макроциклу, что приводило к ухудшению его катионсвязывающей способности [147]. Несмотря на то, что данные реакции могут внести вклад в общий механизм радиолиза, более вероятным представляется взаимодействие продуктов разложения аниона с катионами ИЖ. Вышеизложенное свидетельствует о существовании неучтенных ранее каналов радиационно-химических

превращений макроциклического лиганда, отвечающих за его «повышенную» деструкцию в растворах ИЖ.

Как было отмечено выше, одной из причин, усложняющей анализ механизма радиолита композиций КЭ/ИЖ при облучении в реальных условиях, является образование комплексов $\text{КЭ} \cdot \text{Sr}^{2+}(\text{A}^-)_n$ в процессе экстракции. Существование данного компонента и его вклад в общий механизм радиационно-химических превращений экстракционных систем на основе КЭ фактически игнорируется в исследованиях, которые проводились до настоящего времени. Тем не менее, при насыщении органической фазы экстрагированным Sr^{2+} , вклад макроциклического комплекса в общий механизм радиолита системы может быть существенным, и понимание взаимосвязи между структурой компонентов, составляющих макроциклический комплекс, и механизмом его радиационно-химической деструкции представляется чрезвычайно важным. Работы, посвященные изучению такой взаимосвязи, практически отсутствуют. Более того, приведенный выше обзор литературы (*Раздел 1.2.3*) свидетельствует об очевидном недостатке экспериментальной информации о химическом строении (включая данные по координации катиона и конформации макроцикла) комплексов с солями стронция, содержащими анионы ИЖ (BF_4^- , PF_6^- , NTf_2^- и т. д.). Известно, что макроциклические соединения такого состава образуются при переносе иона металла (Sr^{2+}) из водной фазы в раствор КЭ/ИЖ по катионообменному механизму [76, 285]. Экстракция по этому механизму реализуется, например, в ИЖ на основе гидрофильного катиона имидазолия C_nmim^+ (см. структурную формулу в таблице 7 на стр. 46), углеводородный заместитель R которого содержит меньше 6 атомов углерода ($n < 6$). При этом катион имидазолия переносится в водную фазу (реакция 7.1), а оставшийся в органической фазе анион ионной жидкости выполняет функцию противоиона в образовавшемся макроциклическом комплексе $\text{Sr} \cdot \text{КЭ}^{2+}_{\text{ИЖ}}$:



Особенности механизма радиационно-химических превращений таких макроциклических соединений были изучены в настоящей работе на примере комплексов 18-краун-6 с тетрафторборатом и гексафторфосфатом стронция [180]:


 $18K6 \cdot Sr(BF_4)_2$

 $18K6 \cdot Sr(PF_6)_2$

7.1.1 Механизм радиоллиза комплексов $18K6 \cdot Sr(XF_n)_2$

Исходя из химической структуры комплексов состава $18K6 \cdot Sr(XF_n)_2$, где XF_n^- представляет собой обобщенную формулу гексафторфосфат- и тетрафторборат-анионов, следует ожидать, что воздействию ионизирующего излучения и последующему радиолизу подвергаются два компонента – анионный (XF_n^-) и макроциклический (18K6). Действительно, первичное поглощение рентгеновского излучения в диапазоне энергий, использованном при проведении настоящей работы ($E_{\text{макс.}} \approx 20$ кэВ), происходит в основном на тяжелых ионах Sr^{2+} вследствие очень сильной зависимости массового коэффициента поглощения энергии от атомного номера элемента, входящего в состав облучаемого соединения [190]. Однако протекающие далее химические процессы, приводящие к деструкции комплексов, инициируются, главным образом, вторичными электронами (примерно 10^3 электронов на один первичный фотон), которые вызывают неселективную ионизацию макроциклических молекул и анионов (реакции 7.2 и 7.3), причем поглощение энергии указанными компонентами на данной стадии радиоллиза (*прямое* действие ИИ) происходит примерно пропорционально их электронным долям (ε). Близкие величины ε макроцикла и фторсодержащих неорганических (BF_4^- и PF_6^-)

анионов (Таблица 21) предполагает сравнимый эффект от ионизации XF_n^- и 18K6 в результате *прямого* действия ИИ на комплекс:



Ионизация аниона будет давать “дырочные” продукты общей формулы $\text{XF}_n^\bullet$, такие как $\text{BF}_4^\bullet$ и $\text{PF}_6^\bullet$, которые являются термодинамически нестабильными и подвергаются быстрой диссоциации ($E_{\text{дисс}} = 0,02$ эВ), что в результате приводит к образованию в облучаемой системе стабильных суперкислот Льюиса (XF_{n-1}) и реакционноспособного атомарного фтора [286-289]:



Роль атомов фтора в последующих радиационно-химических превращениях макроциклических комплексов будет обсуждена ниже.

Таблица 21 – Электронные доли анионов и макроциклического лиганда в $18\text{K6} \cdot \text{Sr}(\text{XF}_n)_2$

Комплекс	Электронная доля (ϵ)		ПИ _{анион} , эВ ^{256, 288}	ПИ _{18K6} , эВ ^{146, 269}
	Анион XF_n^-	18K6		
$18\text{K6} \cdot \text{Sr}(\text{BF}_4)_2$	0,311	0,545	7,3	9,7
$18\text{K6} \cdot \text{Sr}(\text{PF}_6)_2$	0,431	0,450	8,0	

ПИ_{анион} – потенциал ионизации аниона, ПИ_{18K6} – потенциал ионизации макроцикла.

Еще один канал радиолиза аниона связан с акцептированием низкоэнергетических вторичных электронов. Из литературы известна способность анионов BF_4^- и PF_6^- эффективно захватывать электроны с последующей диссоциацией (диссоциативный захват) на фторид-анионы и анион-радикалы $\text{XF}_{n-1}^{\bullet-}$ [286, 290]:



Образующиеся в реакциях 7.4 и 7.5 парамагнитные продукты ($\text{F}^\bullet$ и $\text{XF}_{n-1}^{\bullet-}$, соответственно) были идентифицированы ранее в облученных кристаллических тетрафторборатных и гексафторфосфатных солях [291-296]. Спектры ЭПР этих частиц характеризуются сильной анизотропией и высокими значениями констант СТС, включая константы $a(\text{X})$ в случае анион-радикалов $\text{XF}_{n-1}^{\bullet-}$ (см. таблицу 22).

Таблица 22 – Спектроскопические параметры основных парамагнитных продуктов радиолиза XF_n^- -анионов

Частицы	Константы СТС, мТл	g-фактор	Ссылки
Атомарный F	Изотропные, $177,1 \pm 10,0$	$g = 2,0016 \pm 0,0006$	[291]
	Анизотропные, $a_{zz} = 102,1$; $a_{xx} = 4,4$; $a_{yy} = 12,3$	$g_{xx} = 2,151$, $g_{yy} = 2,359$, $g_{zz} = 1,971$	[292]
$\text{BF}_3^{\bullet-}$	$a(^{19}\text{F}) = 17,8$; $a(^{11}\text{B}) = 15,3$	$g = 2,0021$	[295]
$\text{PF}_5^{\bullet-}$	$a(^{19}\text{F}) = 19,8$; $a(^{31}\text{P}) = 135,4$	$g = 2,0014$	[296]

Принимая во внимание реакции 7.2, 7.4 и 7.5, вклад парамагнитных интермедиатов, образовавшихся из анионов BF_4^- и PF_6^- , в общий состав радикальных продуктов должен быть существенным. Однако экспериментальные спектры ЭПР комплексов $18\text{K6} \cdot \text{Sr}(\text{BF}_4)_2$ и $18\text{K6} \cdot \text{Sr}(\text{PF}_6)_2$, облученных при 77 К, представляют собой практически идентичные изотропные “триплетные” сигналы с наблюдаемым расщеплением линий 2,0 мТл, соотношением интенсивностей компонент примерно 1:2:1 и g-фактором $\sim 2,003$ (рисунки 69а и 70а) [180], что указывает на их принадлежность исключительно С-центрированным радикалам. Сигналы продуктов радиолиза анионов (таких как радикал-анионы $\text{XF}_{n-1}^{\bullet-}$ или атомы фтора) на приведенных спектрах отсутствуют. Вместе с тем, следует отметить, что идентификация ЭПР сигналов атомарного фтора, если они присутствуют в облученных $18\text{K6} \cdot \text{Sr}(\text{XF}_n)_2$, может быть затруднена вследствие очень сильной анизотропии g-фактора и констант СТВ (Таблица 22), поскольку поликристаллические комплексы представляют собой макроскопически неупорядоченную среду.

Отнесение экспериментальных спектров ЭПР С-центрированным радикалам, образовавшимся из макроциклического компонента, подтверждается результатами пост-радиационного разогрева облученных образцов. Действительно, увеличение температуры облученных комплексов от 77 К до 298 К привело к постепенным необратимым изменениям в спектрах ЭПР, показанным на рисунках 69 и 70 (спектры (б) и (в)). Разностный спектр ((г) = (б) – (в)) представлял собой триплетный сигнал с наблюдаемым расщеплением линий в диапазоне от 1,9 до 2,0 мТл (рисунки 69г и 70г), что позволяет приписать его радикалам $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ со следующими константами сверхтонкого взаимодействия структуры: $a(\text{H}_\alpha) = 1,6$ мТл, $a(\text{H}_{\beta 1}) = 2,2$ мТл и $a(\text{H}_{\beta 2}) = 0,4$ мТл [193].

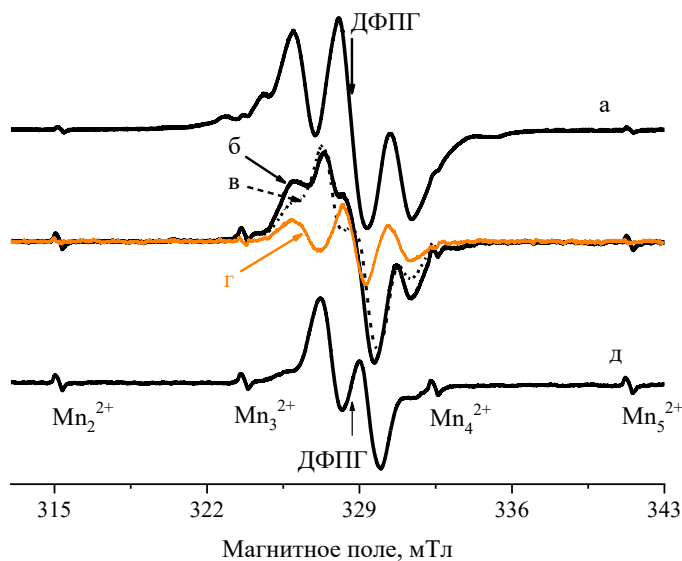


Рисунок 69 – Спектры ЭПР комплекса $18K6 \cdot Sr(BF_4)_2$, облученного при 77 К и подвергнутого разогреву при 298 К: (а) – исходный спектр ЭПР; (б) – после 7 мин разогрева; (в) – после 13 мин разогрева; (г) – разностный спектр (б)–(в), соответствующий макроциклическим $-O-\dot{C}N-CH_2-$ радикалам; (д) – после 140 мин разогрева, приписанный ациклическим $-\dot{C}N-C(H)=O$ радикалам. $T_{измер.}=77$ К. Поглощенная доза составляла 45 кГр

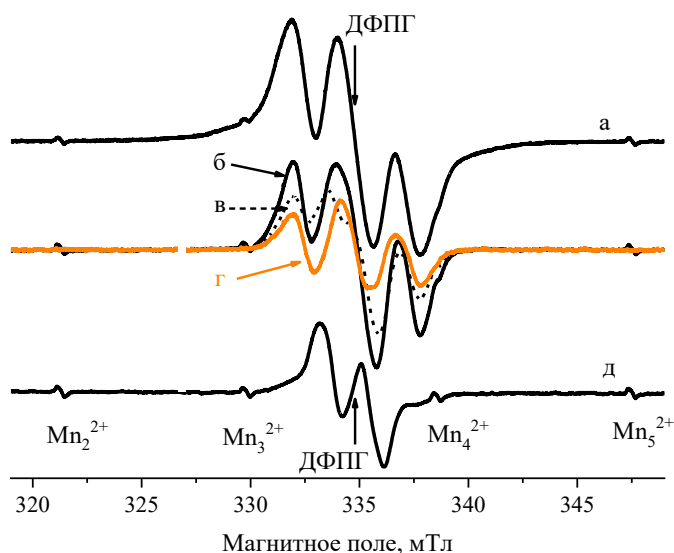
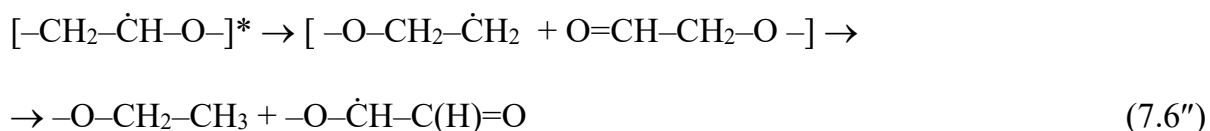
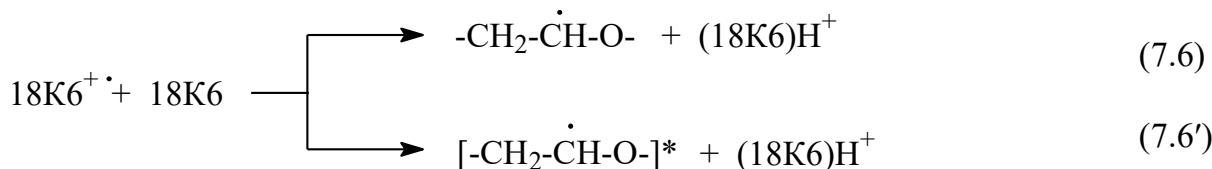


Рисунок 70 – Спектры ЭПР комплекса $18K6 \cdot Sr(PF_6)_2$, облученного при 77 К и подвергнутого разогреву при 298 К: (а) – исходный спектр ЭПР, (б) – после 3 мин разогрева, (в) – после 21 мин разогрева, (г) – разностный спектр (б)–(в), соответствующий макроциклическим $-O-\dot{C}N-CH_2-$ радикалам; (д) – после 140 мин разогрева, приписанный ациклическим $-\dot{C}N-C(H)=O$ радикалам. $T_{измер.}=77$ К. Поглощенная доза составляла 41 кГр

На ранних стадиях радиолиза радикалы $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ образуются в результате депротонирования первичных макроциклических катион-радикалов в ходе реакции 7.6, а также во вторичных радикальных реакциях 7.8-7.9, инициируемых атомарным водородом и фтором. Исходя из этого, изменения экспериментальных спектров ЭПР, наблюдаемые при разогреве образцов до комнатной температуры (рисунки 69 и 70, спектры (б) и (в)), обусловлены гибелью $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ радикалов, например, в реакции (6.10).



В приведенных выше реакциях 7.6' и 7.6'', $18\text{K6}^{+\bullet}$, $(18\text{K6})\text{H}^+$ и $[-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-]^*$ представляют первичный макроциклический катион-радикал, катион и радикал в возбужденном состоянии, соответственно.

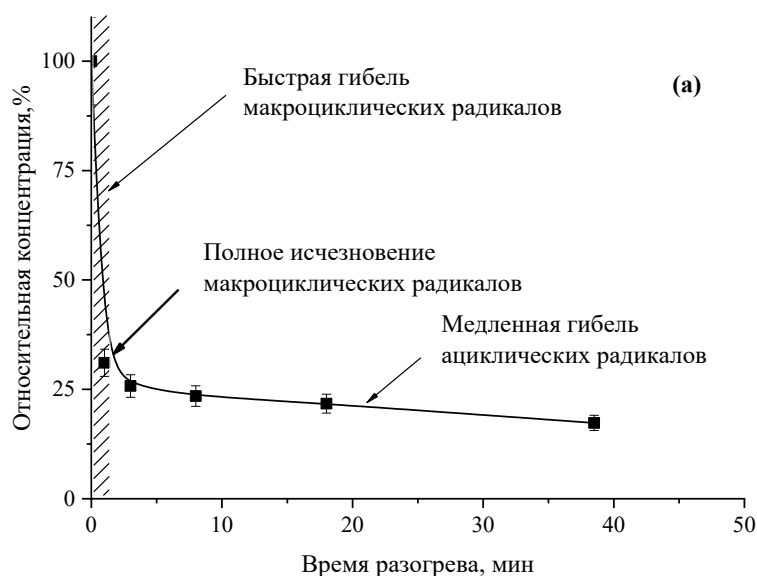
«Триплетный» характер разностного спектра, показанного на рисунках 69г и 70г, остается неизменным при продолжении разогрева облученных комплексов до полного исчезновения макроциклических радикалов. Этот результат является принципиальным, поскольку свидетельствует о том, что новые парамагнитные промежуточные продукты при исчезновении макроциклических радикалов в реакции 7.10 не образуются.

После 140 мин разогрева облученных образцов при температуре 298 К спектры ЭПР облученных комплексов 18К6 с тетрафторборатом и гексафторфосфатом стронция представляли собой дублет с наблюдаемым расщеплением линий 1,7-1,8 мТл, g-фактором 2,0045 и соотношением интенсивностей линий примерно 1:1 (рисунки 69 и 70, спектры (д)). Дальнейшее увеличение времени прогрева образцов при данной температуре на вид

спектра ЭПР влияния не оказывало. Спектроскопические параметры дублетного сигнала указывают на его принадлежность ациклическим $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$ радикалам, образующимся на ранних стадиях радиолиза в реакции 7.6" при прямом действии ионизирующего излучения на макроцикл [113, 180].

Суммируя, можно заключить, что выдерживание облученных образцов при 298 К привело к исчезновению макроциклических радикалов, тогда как гибель $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$ радикалов практически не происходила. Другими словами, в результате облучения при 77 К в матрицах комплексов $18\text{K6}\cdot\text{Sr}(\text{BF}_4)_2$ и $18\text{K6}\cdot\text{Sr}(\text{PF}_6)_2$ стабилизируются два основных парамагнитных промежуточных продукта – макроциклические $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ и ациклические $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$ радикалы. Такие же продукты были обнаружены в “свободном” 18K6, который облучали при 77 К и подвергали пост-радиационному прогреву при 273 К (рисунок П32).

Стабильность ациклических $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$ радикалов при температуре быстрой гибели макроциклических радикалов, в частности, при 298 К, дает возможность провести селективный «отжиг» последних ($-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$) и оценить вклад радикалов раскрытия цикла в общий состав продуктов, образовавшихся в результате облучения при 77 К. С количественной точки зрения это иллюстрируется кинетическими кривыми гибели радикалов, приведенными на рисунке 71 (а и б).



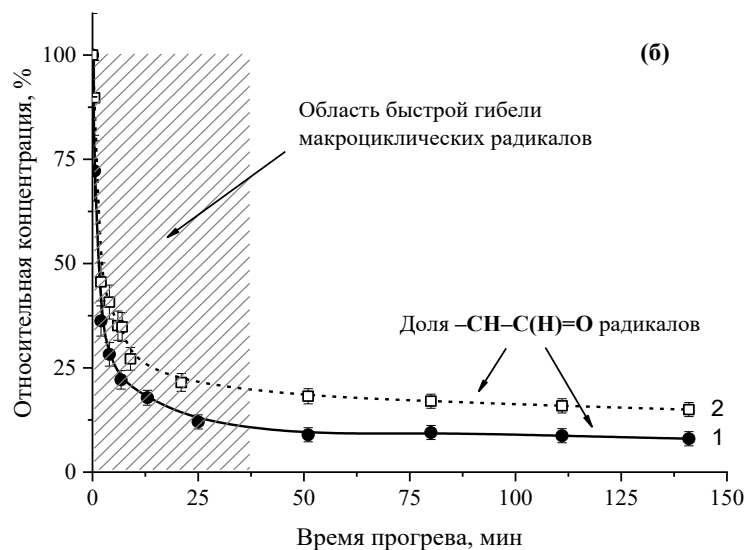


Рисунок 71 – Кинетика гибели радикалов в свободном 18K6 (а) и его комплексах (б) с $\text{Sr}(\text{BF}_4)_2$ (1) и $\text{Sr}(\text{PF}_6)_2$ (2), облученных рентгеновским излучением ($E_{\text{макс}} \approx 20$ кэВ) при 77 К. Краун-эфир разогрет при 273 К, комплексы - при 298 К

Анализ зарегистрированных в ходе выполнения работы экспериментальных спектров ЭПР продемонстрировал, что вкладом $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ радикалов в общий состав парамагнитных продуктов облученных комплексов $18\text{K}6 \cdot \text{Sr}(\text{XF}_n)_2$ при временах разогрева образцов, превышающих 50 мин, можно пренебречь. Этой стадии пост-радиационных превращений соответствует участок выхода кинетических кривых 1 и 2 на «плато» (рисунок 71б), а величина относительной концентрации радикалов в данный момент времени равна содержанию ациклических парамагнитных центров в исходном составе продуктов, образовавшихся в $18\text{K}6 \cdot \text{Sr}(\text{BF}_4)_2$ и $18\text{K}6 \cdot \text{Sr}(\text{PF}_6)_2$ в первичных процессах радиолитического распада. Речь идет о процессах, протекающих в результате *прямого действия* ионизирующего излучения и описываемых реакциями 7.6 и 7.6". Доля продуктов раскрытия цикла составляет примерно 9% для $18\text{K}6 \cdot \text{Sr}(\text{BF}_4)_2$ и 15% для $18\text{K}6 \cdot \text{Sr}(\text{PF}_6)_2$, что существенно ниже относительного содержания ациклических радикалов в "свободном" 18K6 (>35%, рисунок 71а). Таким образом, разрыв макроцикла, протекающий в комплексах $18\text{K}6 \cdot \text{Sr}(\text{XF}_n)_2$ на ранних стадиях радиолитического распада, дает заметно меньший вклад в общее накопление радикальных продуктов по сравнению с радиолитическим расходом "свободного" 18K6, причем обнаруженная тенденция не коррелирует с величиной электронной доли макроцикла в комплексе (см. таблицу 21). Из этого следует, что при радиолитическом расходе комплексов $18\text{K}6 \cdot \text{Sr}(\text{XF}_n)_2$ существенную роль играют процессы, вызванные *косвенным*

действием ионизирующего излучения. В частности, они включают перенос поглощенной энергии с аниона на макроцикл, который, по аналогии с радиоллизом комплексов 18К6 с галогенидами ЩЗМ, можно описать как передачу положительного заряда от первичного макроциклического катион-радикала к аниону XF_n^- , вызванную заметной разницей в потенциалах ионизации анионов и органического лиганда (Таблица 21):



Реакция 7.11 является дополнительным каналом образования атомарного фтора, поскольку $\text{XF}_n^\bullet$ подвергается диссоциации по реакции 7.4. На радикальных стадиях радиолиза комплексов $18\text{K6} \cdot \text{Sr}(\text{XF}_n)_2$ атомы $\text{F}^\bullet$ взаимодействуют с макроциклом (реакция 7.9). В итоге, с одной стороны, перенос "дырки" с макроциклического катион-радикала на анион (реакция 7.11) эффективно конкурирует с депротонированием $18\text{C6}^{+\bullet}$ (реакция 6.6') и тем самым снижает выход ациклических $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$ радикалов на ранних стадиях радиолиза комплекса. С другой стороны, продукты радиационно-химической деструкции аниона в дальнейшем инициируют накопление дополнительного количества макроциклических радикалов $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$. В целом, радиационно-химические превращения, протекающие в комплексах $18\text{K6} \cdot \text{Sr}(\text{XF}_n)_2$, можно проиллюстрировать схемой 8:

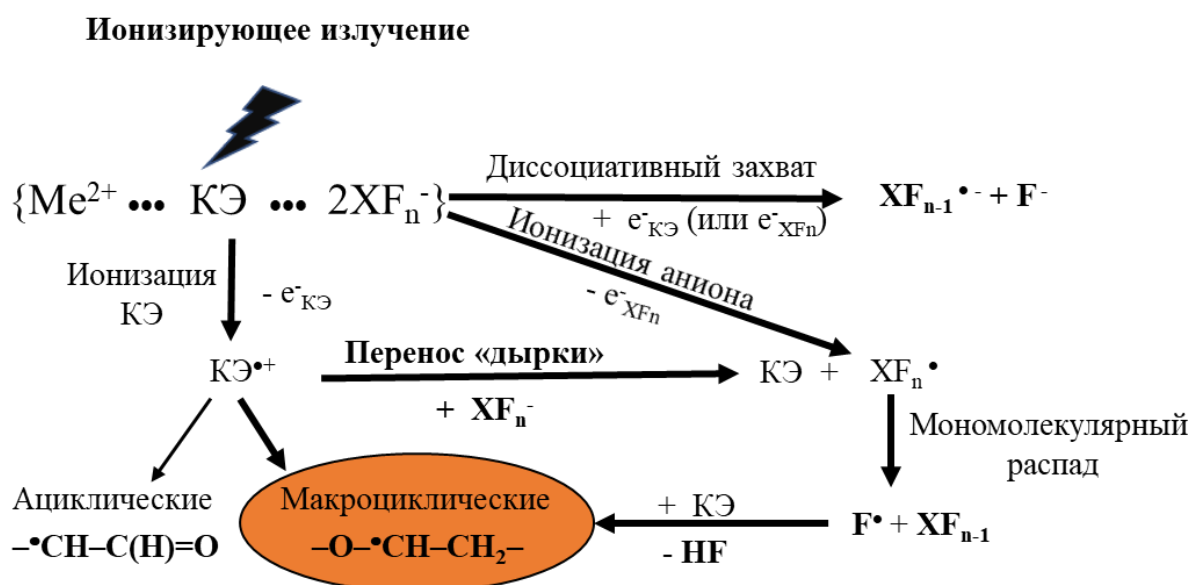


Схема 8 – Радиационно-химические превращения макроциклических комплексов $18\text{K6} \cdot \text{Sr}(\text{XF}_n)_2$

Другой важный вывод следует из сравнения кинетических зависимостей накопления радикалов в комплексах, подвергнутых воздействию ионизирующего излучения при 77 К (рисунок 72). Концентрации промежуточных продуктов, показанные на рисунке 72, были нормализованы относительно стандарта Mn^{2+} . Это дало возможность сравнить суммарные радиационно-химические выходы радикальных продуктов (G_{Σ}). Близкие значения углов наклона показанных зависимостей свидетельствует о примерно равных G_{Σ} в $18\text{K6}\cdot\text{Sr}(\text{BF}_4)_2$ и $18\text{K6}\cdot\text{Sr}(\text{PF}_6)_2$. Тем не менее, более высокая доля $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$ радикалов в общем составе парамагнитных продуктов (рисунок 71) при радиолизе комплекса $18\text{K6}\cdot\text{Sr}(\text{PF}_6)_2$ свидетельствует о его более низкой стойкости к разрыву макроцикла по сравнению с $18\text{K6}\cdot\text{Sr}(\text{BF}_4)_2$ (рисунок 71), что является достаточно неожиданным, принимая во внимание сходство маршрутов радиационно-химических превращений данных соединений, более высокую электронную долю макроцикла ($\epsilon_{18\text{K6}}$) и, соответственно, бóльший вклад разрыва кольца, инициируемого в результате прямого действия ИИ, в случае $18\text{K6}\cdot\text{Sr}(\text{BF}_4)_2$ (таблица 21).

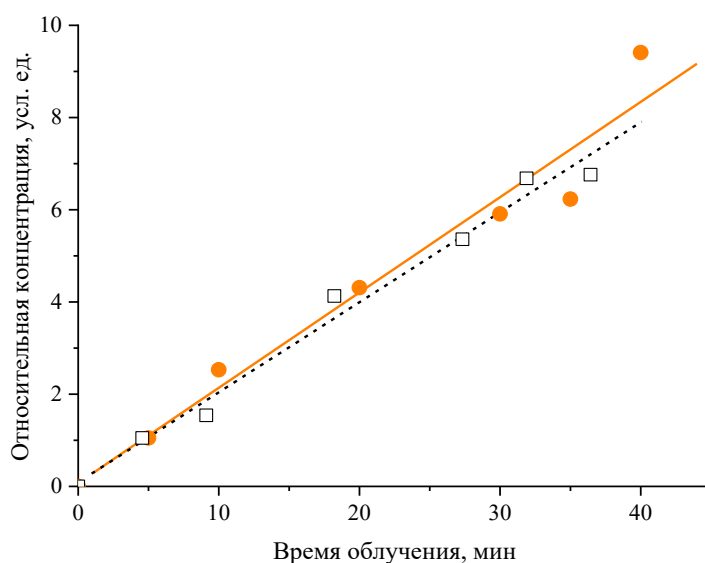


Рисунок 72 – Накопление парамагнитных центров в $18\text{K6}\cdot\text{Sr}(\text{BF}_4)_2$ (сплошная оранжевая линия и символы «●») и $18\text{K6}\cdot\text{Sr}(\text{PF}_6)_2$ (пунктирная линия и символы «□») под действием рентгеновского излучения при 77 К

Похожая тенденция усиления радиационно-химической деструкции органических молекул в присутствии гексафторфосфатных солей была описана ранее. В частности, сообщалось, что анионы PF_6^- содействуют радиолизу пропиленкарбоната (ПК) [286]. Обнаруженный эффект был объяснен эффективным диссоциативным захватом

сольватированного электрона на PF_6^- (иллюстрируется реакцией 7.5) и переносом электрона от $\text{PF}_5^{\bullet-}$ к молекуле ПК, после чего следовало ее разрушение. Принимая во внимание низкую вероятность переноса электрона от аниона на нейтральную молекулу 18K6, более высокая чувствительность комплекса $18\text{K6}\cdot\text{Sr}(\text{PF}_6)_2$ к разрыву макроцикла должны быть обусловлена иными причинами.

7.1.2 Структурные особенности радиационной стойкости макроцикла в комплексах $18\text{K6}\cdot\text{Sr}(\text{XF}_n)_2$

Структуры комплексов $18\text{K6}\cdot\text{Sr}(\text{BF}_4)_2$ и $18\text{K6}\cdot\text{Sr}(\text{PF}_6)_2$, полученные в настоящей работе (рисунки 73 и 74 [180]), и свободного 18K6, описанные ранее [198, 199], демонстрируют ключевые отличия, вызванные включением катиона Sr^{2+} в макроциклическую полость. По данным рентгеноструктурного анализа [180], длины C–O связей макроцикла в $18\text{K6}\cdot\text{Sr}(\text{XF}_n)_2$ увеличены, расстояния C–C слегка укорочены (таблица 23), а величины всех торсионных углов O–C–C–O ($\sim 60^\circ$) и C–O–C–C ($\sim 180^\circ$) соответствуют *гош* (G) и *транс* (T) конфигурации элементарного структурного звена $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$.

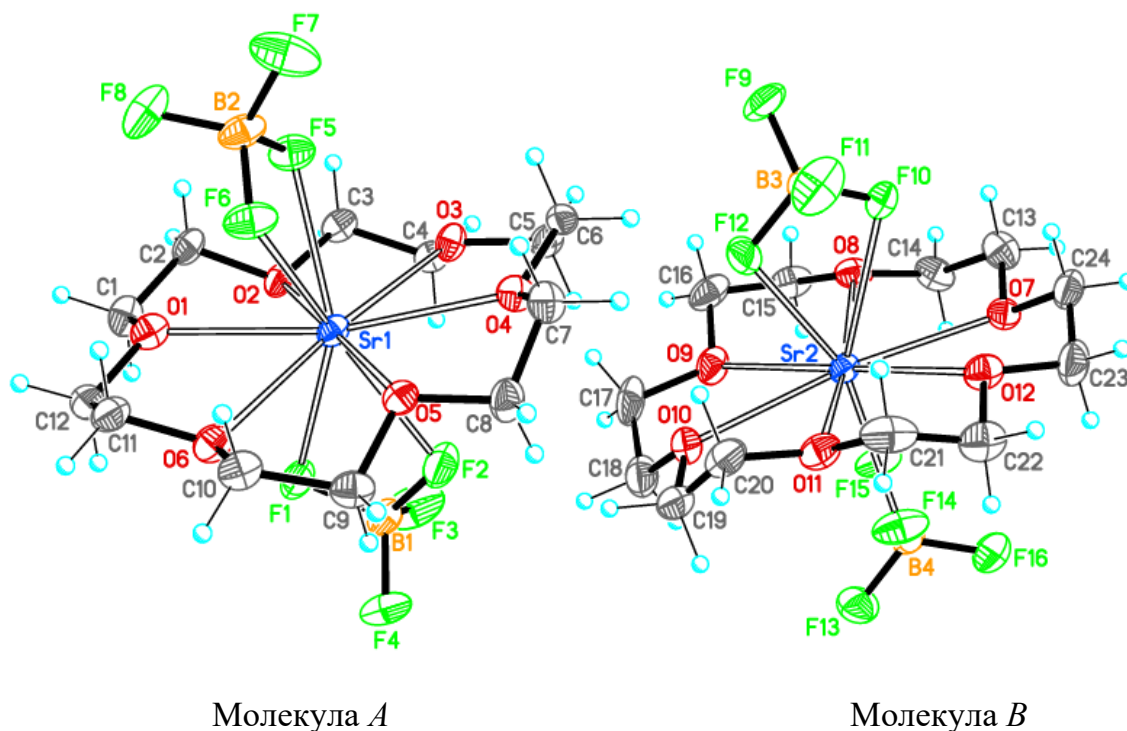


Рисунок 73 – Молекулярная структура комплекса $18\text{K6}\cdot\text{Sr}(\text{BF}_4)_2$. Представлены две кристаллографически независимые молекулы А и В

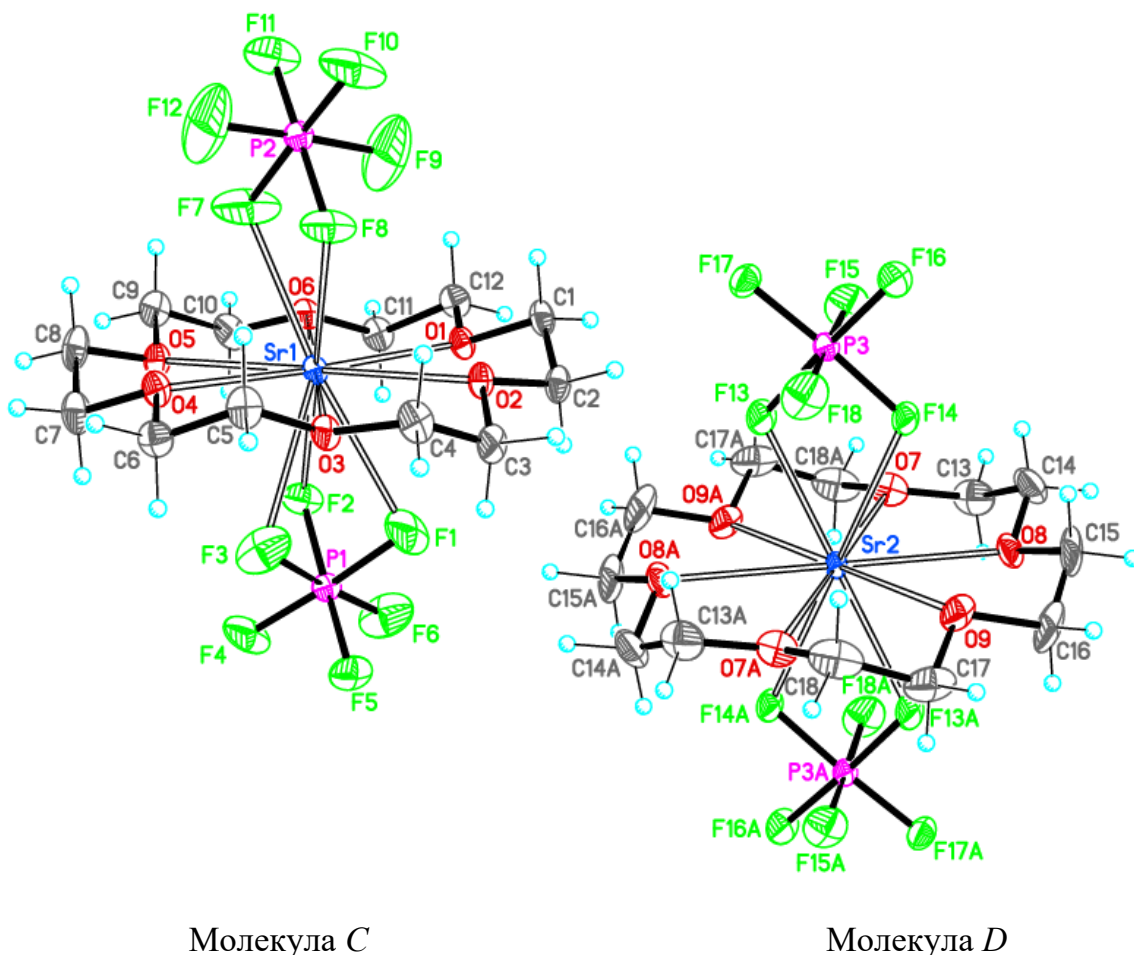


Рисунок 74 – Молекулярная структура комплекса $18K6 \cdot Sr(PF_6)_2$. Представлены две кристаллографически независимые молекулы *C* и *D*

Хотя оба изученных комплекса демонстрируют ключевые черты D_{3d} симметрии с достаточно однородным конформационным составом звеньев полиэфирного кольца, включающего шесть *T-G-T* структурных элементов, в $18K6 \cdot Sr(BF_4)_2$ обнаруживается более высокий разброс в величинах торсионных углов. Другими словами, макроцикл в комплексе $18K6 \cdot Sr(BF_4)_2$ обладает более низкой симметрией. Это согласуется с результатами анализа колебательных спектров, также свидетельствующими о более низкой симметрии макроцикла в тетрафторборатном комплексе.

ИК-спектры $18K6 \cdot Sr(BF_4)_2$ и $18K6 \cdot Sr(PF_6)_2$ в диапазоне $1400\text{--}500\text{ см}^{-1}$ представлены на рисунке 75, интерпретация основных колебательных частот приведена в таблице 24. Исходя из полученных данных, спектры комплексов $18K6 \cdot Sr(XF_n)_2$ и $18K6$ существенно отличаются друг от друга, причем спектр “свободного” макроцикла полностью соответствует опубликованным данным [56, 248, 297]. Так, наиболее интенсивные полосы поглощения с максимумами 1129 и 1105 см^{-1} в спектре макроцикла $18K6$

соответствуют ассиметричным валентным колебаниям $\nu_{as}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$, которые являются конформационно-чувствительными к комплексообразованию с катионами металлов. Действительно, в комплексах $18\text{K}6 \cdot \text{Sr}(\text{XF}_n)_2$ эти колебательные частоты заметно сдвигаются в низкочастотную область ИК-спектра, и интенсивные полосы наблюдаются при ~ 1094 и 1104 см^{-1} в случае $18\text{K}6 \cdot \text{Sr}(\text{BF}_4)_2$ и $18\text{K}6 \cdot \text{Sr}(\text{PF}_6)_2$, соответственно. Сдвиги $\nu_{as}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ вызваны удлинением $\text{C}-\text{O}$ связей полиэфирного кольца в результате взаимодействия донорных атомов кислорода с катионами Sr^{2+} . В случае $18\text{K}6 \cdot \text{Sr}(\text{BF}_4)_2$, область $1150\text{--}1090 \text{ см}^{-1}$ является достаточно сложной для детальной интерпретации из-за перекрывания полос ассиметричных валентных колебаний макроцикла $\nu_{as}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ и BF_4 (ν_3). Область в диапазоне частот $1000\text{--}800 \text{ см}^{-1}$ является более информативной. Известно, что маятниковые колебания метиленовых групп макроцикла $18\text{K}6$ зависят от конформации структурного звена $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, которая, в свою очередь определяется величинами торсионных углов [248, 297, 298]. Так, например, известно, что включение катиона калия в полость $18\text{K}6$ дает $T\text{--}G\text{--}T$ -конформацию звена $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ (D_{3d} симметрия), что сопровождается уменьшением количества соответствующих полос поглощения в ИК спектре по сравнению со “свободным” КЭ [248]. Аналогичная тенденция четко прослеживается и в спектрах комплексов $18\text{K}6 \cdot \text{Sr}(\text{BF}_4)_2$ и $18\text{K}6 \cdot \text{Sr}(\text{PF}_6)_2$. Вместо хорошо разрешенного дублета с максимумами 991 и 944 см^{-1} , характерного для $18\text{K}6$ (C_i симметрия макроцикла), в комплексах $18\text{K}6 \cdot \text{Sr}(\text{BF}_4)_2$ и $18\text{K}6 \cdot \text{Sr}(\text{PF}_6)_2$ наблюдаются одиночные линии с частотами 972 и 973 см^{-1} , соответственно.

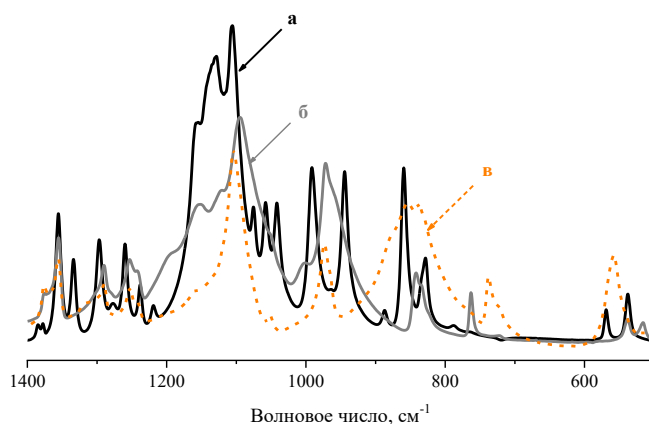


Рисунок 75 – ИК спектры $18\text{K}6$ (а, сплошная черная линия), $18\text{K}6 \cdot \text{Sr}(\text{BF}_4)_2$ (б, сплошная серая линия) и $18\text{K}6 \cdot \text{Sr}(\text{PF}_6)_2$ (в, пунктирная оранжевая линия) в вазелиновом масле

Данная спектроскопическая особенность свидетельствует об образовании более симметричной структуры, по сравнению со свободным 18К6, близкой к D_{3d} . В тоже время, синглетная линия с максимумом 972 см^{-1} в ИК спектре $18\text{К6}\cdot\text{Sr}(\text{BF}_4)_2$ является заметно уширенной, что указывает на более низкую симметрию макроцикла в данном комплексе по сравнению с $18\text{К6}\cdot\text{Sr}(\text{PF}_6)_2$. Таким образом, конформация комплекса $18\text{К6}\cdot\text{Sr}(\text{BF}_4)_2$ "расположена" между разупорядоченной C_i структурой "свободного" 18К6 и симметричной D_{3d} конформацией комплекса $18\text{К6}\cdot\text{Sr}(\text{PF}_6)_2$.

Таблица 23 – Усредненные длины связей (Å) и торсионные углы (°) in 18К6 [198, 199] и его комплексах с $\text{Sr}(\text{BF}_4)_2$ и $\text{Sr}(\text{PF}_6)_2$ [180]

Параметры структуры	18К6	18К6·Sr(BF ₄) ₂		18К6·Sr(PF ₆) ₂	
		<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
C-C, Å	1,507	1,497	1,481	1,500	1,492
C-O, Å	1,411	1,432	1,433	1,440	1,437
Sr-O, Å	-	2,718	2,712	2,732	2,732
Торсионные углы O-C-C-O	65,1-173,7	59,5-62,9	56,4-62,5	59,1-60,9	59,1-60,7
Торсионные углы C-O-C-C	79,7-174,7	160,5-179,8	157,8-177,7	165,0-179,9	169,2-177,7

Таблица 24 – Характеристические колебательные частоты (см^{-1}) в ИК-спектрах 18К6, $18\text{К6}\cdot\text{Sr}(\text{BF}_4)_2$ и $18\text{К6}\cdot\text{Sr}(\text{PF}_6)_2$ [180]

Тип колебания	18К6*	18К6·Sr(BF ₄) ₂	18К6·Sr(PF ₆) ₂
$\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$ и ν_3 или $\nu_{\text{as}}(\text{BF}_4)$	1155 плечо	1151	1158 плечо
	1139 плечо		
	1129	1120 плечо	1116 плечо
	1105	1094	1104
	1076		
	1058	1051 плечо	1052
	1042		
$\nu_{\text{as}}(\text{C-C});$ $\nu_{\text{s}}(\text{C-O-C});$	991	1001 плечо	
	944	972	973
		959 плечо	

CH ₂ , маятниковое колебание;	887		
CH ₂ , деформационное колебание;	860	842	854
δ(C-O-C) и др.	828	835 плечо	
ν ₃ или ν _{as} (PF ₆)			838
ν ₁ или ν _s (BF ₄)		763	
ν ₁ или ν _s (PF ₆)			738
ν ₄ (PF ₆)			558
ν ₄ (BF ₄)		538 516	

* Интерпретация колебательных частот дана в соответствии с данными работ [56, 248, 297-301]. Интенсивные полосы поглощения в ИК спектрах выделены жирным шрифтом.

Из результатов приведенного выше анализа следует, что комплексообразование 18K6 с солями стронция, включающими анионы BF₄⁻ и PF₆⁻, приводит к удлинению C–O связей макроцикла. Данная тенденция коррелирует со сдвигами 10-20 см⁻¹ в более низкие колебательные частоты полос поглощения ν_{as}(C–O–C) в ИК спектрах комплексов 18K6·Sr(BF₄)₂ и 18K6·Sr(PF₆)₂ по сравнению со спектрами 18K6. С другой стороны, на сдвиг максимумов полос ν_{as}(C–O–C) также влияют длины Sr···O в данных комплексах. Действительно, среднее значение длины координационной связи Sr···O в 18K6·Sr(BF₄)₂ меньше, чем в комплексе 18K6·Sr(PF₆)₂ (Таблица 23). Это говорит о более сильном взаимодействии атомов кислорода полиэфирного кольца с катионом стронция в тетрафторборатном комплексе. В соответствии с данным выводом, сдвиг максимума полосы поглощения валентных колебаний ν_{as}(C–O–C) в ИК спектре 18K6·Sr(BF₄)₂ (ν_{макс.}≈1094 см⁻¹) более выражен, чем в 18K6·Sr(PF₆)₂ (ν_{макс.}=1104 см⁻¹). Этот результат коррелирует с описанной выше (*раздел 6.3*) тенденцией зависимости доли разрыва макроцикла от энергии взаимодействия Sr···O в комплексах 18K6 с галогенидами стронция.

Таким образом, эффекты косвенного действия ионизирующего излучения вносят существенный вклад в механизм радиационно-химических превращений комплексов 18K6·Sr(XF_n)₂, образующихся при переносе металла из водной фазы в органическую по катионообменному механизму. Радиационная стойкость таких соединений определяется конкуренцией двух процессов – переноса “дырки” с макроциклического катион-радикала

$^{18}\text{K6}^{*+}$ на анион на ранних стадиях радиолиза и взаимодействия образующихся при радиолизе анионов XF_n^- атомов F с макроциклом на стадиях вторичных радикальных реакций. Перенос положительного заряда обусловлен разницей потенциалов ионизации $^{18}\text{K6}$ и аниона XF_n^- . Данный процесс защищает макроцикл от радиационного разрыва и уменьшает содержание ациклических радикальных продуктов, образующихся на ранних стадиях. На химических стадиях процесса защитный эффект будет снижаться вследствие взаимодействия макроцикла с реакционноспособными продуктами радиолиза анионного компонента.

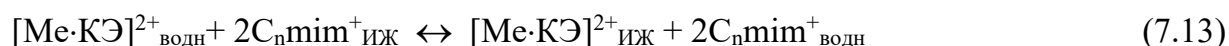
Следует отметить, что реакции 7.5 и 7.9 являются особенно важными для радиационной стойкости комплексов $^{18}\text{K6}\cdot\text{Sr}(\text{XF}_n)_2$ и макроциклических экстрагентов в целом. Диссоциативный захват вторичных электронов в ходе реакции 7.5 при облучении реальных жидкофазных композиций будет приводить к накоплению фторид-анионов. Принимая во внимание достаточно высокую концентрацию ионов стронция в перерабатываемых радиоактивных отходах (0,2-0,5 г/л [129, 302]), можно предсказать, что “избыточные” анионы F^- будут взаимодействовать с катионами Sr^{2+} , приводя к осаждению малорастворимого SrF_2 (растворимость в воде 0,117 г/л [303]). Вклад данной реакции в радиационно-химическую деструкцию насыщенных катионами стронция экстрагентов на основе растворов макроциклических полиэфиров в ИЖ, содержащих в своем составе фторсодержащие анионы, ранее в литературе не рассматривался. Дегградация функциональных характеристик краун-содержащего экстрагента также будет вызываться атомарным фтором, образующимся в реакции 7.4. Следует учитывать химический и радиационно-химический аспекты взаимодействия атомов фтора с макроциклом. Они связаны с протеканием реакции 7.9. Первый ведет к образованию фтористоводородной кислоты, способной протонировать КЭ и, посредством этого, мешать его связыванию с катионами металлов. Протонирование макроцикла обратимо – катионсвязывающую способность можно восстановить, например, щелочной обработкой облученного экстрагента. Второй процесс – образование макроциклических радикалов в результате взаимодействия КЭ с атомарным фтором – является необратимым и приводит к накоплению стабильных макроциклических продуктов радиолиза, которые могут снижать селективность связывания катионов стронция и ухудшать их экстрагируемость. Удаление таких соединений из облученных экстрагентов является отдельной аналитической задачей.

7.2 Особенности радиационно-химических превращений макроциклических комплексов с бис(трифторметилсульфонил)имидами ШЗМ

При использовании ИЖ в качестве растворителя одним из несомненных достоинств является возможность "настройки" ее гидрофобно/гидрофильных свойств посредством варьирования структуры катиона, например длины цепи алкильного заместителя в катионе имидазолия $[C_n\text{mim}]^+$, или природы аниона. Исследования механизма экстракции катионов Sr^{2+} растворами ДЦГ18К6 в $C_n\text{mim}^+\text{A}^-$ показали, что коэффициенты распределения (D_{Sr}) и селективность извлечения катионов стронция получаются особенно высокими, когда в составе ИЖ присутствует объемный анион (A^-) [304]. На ранних этапах разработки стронций-селективных экстрагентов на основе растворов КЭ в ИЖ достаточно часто в качестве таких объемных A^- выбирались BF_4^- и PF_6^- [132]. По мере накопления экспериментальных данных выяснилось, что тетрафторборатные и гексафторфосфатные ИЖ не следует считать "зеленой" альтернативой традиционным молекулярным растворителям, поскольку они обладают рядом серьезных недостатков [305]. В частности, ионные жидкости, включающие в свой состав гидрофильный тетрафторборат-анион, такие как $C_n\text{mim}^+\text{BF}_4^-$, с одной стороны, способны в определенных пропорциях смешиваться с водой, даже когда в состав алкильного заместителя катиона имидазолия входит больше 5 атомов углерода [306]. Это свойство является критическим для разделения органической и водной фаз. С другой стороны, BF_4^- -анионы чувствительны к присутствию воды и подвергаются гидролизу с образованием фтористого водорода и других продуктов гидролиза [305], причем даже в случае $[C_8\text{mim}][\text{BF}_4]$ в водной фазе было обнаружено образование продуктов гидролиза в значительном количестве – ~15% масс. в течение 24 ч при 318 К [307]. Гексафторфосфат (PF_6^-) представляет собой слабо координирующий, объемный, гидрофобный анион [308], и он также подвергается гидролизу с образованием потенциально опасных, токсичных и нестабильных соединений, таких как фторид (F^-), монофторфосфат (HPO_3F^-), фосфат (HPO_4^{2-}) и дифторфосфат (PO_2F_2^-) анионы [309], что может осложнить процесс экстракции Sr^{2+} .

Принимая во внимание недостатки BF_4^- и PF_6^- , в последнее время при разработке стронций-селективных экстракционных композиций наиболее часто используют ИЖ, включающие в свой состав бис(трифторметилсульфонил)имид-анион (NTf_2^-) [310]. Этот

анион демонстрирует стойкость к гидролизу, гидрофобность и низкую способность координировать катионы металлов. Кроме того, относительно недавно было показано, что использование бис(трифторметилсульфонил)имид-анионов в форме бис(трифторметилсульфонил)имида лития в экстракционных композициях в качестве активирующей добавки позволяет добиться разделения пары $\text{Sr}^{2+}/\text{Cs}^{+}$ при экстракции растворами КЭ в молекулярных растворителях - галогенированных углеводородах и нитробензоле [311, 312]. Химия экстракции катионов стронция NTf_2^- -содержащими композициями и состав экстрагируемых соединений были детально изучены [73, 313] и, как оказалось, при определенных экспериментальных условиях ключевыми компонентами указанного процесса являются макроциклические комплексы КЭ· $\text{Me}(\text{NTf}_2)_2$, образующиеся при катионообменном механизме переноса Me^{2+} из водной фазы:



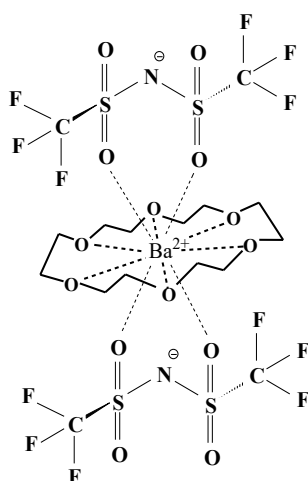
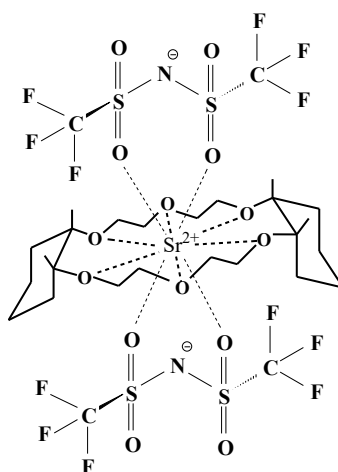
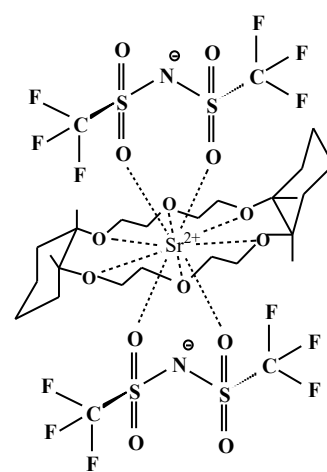
Данный механизм реализуется, когда катионный компонент ИЖ обладает достаточной гидрофильностью. Другими словами, фактором, содействующим протеканию реакций 7.12 и 7.13, является растворимость C_nmim^{+} в воде. В частности, было установлено, что экстракция Me^{2+} по катионообменному механизму происходит, когда длина углеводородной цепи (количество атомов углерода n) в алкильном заместителе C_nmim^{+} составляет менее 6-8 атомов [75, 76, 304]. В этом случае катион имидазолия переносится в водную фазу, а положительный заряд накапливающегося в органической фазе макроциклического катиона $[\text{Me} \cdot \text{КЭ}]^{2+}$ уравнивается отрицательным зарядом анионов NTf_2^- . Включение бис(трифторметилсульфонил)имид-аниона в состав макроциклического комплекса при переносе катиона металла из водной фазы в $[\text{C}_n\text{mim}^{+}][\text{NTf}_2^-]$ при катионном обмене было убедительно подтверждено анализом компонентов органической фазы методами ИК-спектроскопии, ТГА/ДСК и структурного анализа [73, 78-80].

Несмотря на ключевую роль, которую играют комплексы КЭ· $\text{Me}(\text{NTf}_2)_2$ в механизме экстракции Me^{2+} композициями на основе растворов краун-эфиров в $[\text{C}_n\text{mim}^{+}][\text{NTf}_2^-]$, информация об их свойствах до последнего времени была весьма ограничена. Так, были описаны методики синтеза и структуры $18\text{K}6 \cdot \text{CsNTf}_2$ [77] и

18K6·Ba(NTf₂)₂ [81], однако такие важные функциональные характеристики, как температура плавления, растворимость в органических растворителях и т. д., определены не были. При экстракции катионов стронция из водной фазы раствором ДЦГ18K6 в [C₅mim][NTf₂] образование комплекса *цис-син-цис*-ДЦГ18K6·Sr(NTf₂)₂ было подтверждено методом EXAFS [73], но в кристаллическом состоянии комплекс не был выделен. Наиболее детально был исследован комплекс ДЦГ18K6·CsNTf₂, который осаждался в виде твердой фазы при экстракции нитрата цезия раствором ДЦГ18K6 в [C₂mimTf₂N] [78-80]. Так, с использованием ТГА/ДСК анализ была определена его температура плавления (T_{пл} = 114,6 °С) и интерпретированы основные колебательные частоты в ИК-спектре. Следует отметить, что игнорирование стереоизомерии макроцикла ДЦГ18K6 в работах [78-80] несколько снижает ценность полученных результатов. Еще более сложная ситуация оказалась с исследованием механизма радиолиза и радиационной стойкости комплексов КЭ·Me(NTf₂)₂ - данные по механизму их радиолиза к настоящему времени фактически отсутствуют.

Как уже было отмечено выше, макроциклические комплексы с солями ЦЗМ являются трехкомпонентными системами, при радиолизе которых макроцикл и анион подвергаются радиационно-химическим превращениям. С данной точки зрения бис(трифторметилсульфонил)имид-анионы представляют собой достаточно сложный объект. Шкроб с соавторами показал, что радиолиз NTf₂⁻ в первую очередь включает процесс диссоциации аниона с достаточно высоким радиационно-химическим выходом (2,2 част./100 эВ [256]). В результате образуется набор радикальных продуктов ([•]CF₃, [•]CF₂SO₂NTf⁻, [•]NTf₂), способных инициировать дальнейшие превращения макроцикла, входящего в состав комплексов КЭ·Me(NTf₂)₂, на стадии вторичных радикальных реакций.

Ниже будет рассмотрен радиолиз комплексов КЭ·Me(NTf₂)₂ в качестве модели случая воздействия ИИ на макроциклический компонент системы при экстракции катиона металла раствором КЭ в NTf₂⁻-содержащей ИЖ по **катионообменному механизму**. В качестве объектов исследования были выбраны 18K6·Ba(NTf₂)₂, *цис-син-цис*-ДЦГ18K6·Sr(NTf₂)₂ и *цис-анти-цис*-ДЦГ18K6·Sr(NTf₂)₂ [188], структурные формулы которых приведены ниже:

**18K6·Ba(NTf₂)₂****цис-син-цис-
ДЦГ18К6·Sr(NTf₂)₂****цис-анти-цис-
ДЦГ18К6·Sr(NTf₂)₂**

Координация катионов Ba²⁺ и Sr²⁺ в синтезированных комплексах показана с учетом РСА и EXAFS данных работ [73, 77, 81].

Спектр ЭПР радикальных продуктов, стабилизированных в облученном при 77 К комплексе 18K6·Ba(NTf₂)₂ [181], показан на рисунке 76а. Он представляет собой хорошо разрешенный “триплет” с наблюдаемым расщеплением в диапазоне 2,11-2,15 мТл, соотношением интенсивностей компонент 1:2:1 и g=2,0034, который наложен на уширенный сигнал низкой интенсивности, обозначенный на данном рисунке стрелками **R**₁. Хорошо разрешенные «триплеты» с близкими параметрами (с наблюдаемым расщеплением в диапазоне 2,4-2,5 мТл и g-фактором ~2,0035), на “крыльях” которых более четко, по сравнению с рисунком 76, заметна слабовыраженная сверхтонкая структура (показана символами (●) и (■)), также были зарегистрированы непосредственно после облучения (77 К) стереоизомерных *цис-син-цис-* и *цис-анти-цис-* комплексов ДЦГ18К6·Sr(NTf₂)₂ [188]. Соответствующие спектры показаны на рисунках 77 и 78 (сплошные линии черного цвета). Величина наблюдаемого расщепления линий и значения g-факторов позволяют приписать экспериментальные спектры, приведенные на рисунках 76-78, суперпозиции сигналов радикалов сульфониламидного типа [•]NTf₂ (расстояние между крайними компонентами триплета ΔB≈6,7-7,0 мТл [120]) и макроциклических –O–[•]CH–CH₂– радикалов (a(H_α) = 1,6 мТл, a(H_{β1}) = 2,2 мТл и a(H_{β2}) = 0,4 мТл [221]). Мотивация такой интерпретации будет подробно объяснена ниже. Положения линий сигналов, приписанных N- и C-центрированным парамагнитным

центрам, показаны на рисунках 77 и 78 стрелками «А» и «Б», соответственно. Следует отметить, что стереоизомерия макроцикла (*син*- и *анти*-конформации) в случае комплексов ДЦГ18К6·Sr(NTf₂)₂ заметно влияет на вид спектров ЭПР и, соответственно, на количественный состав радикальных продуктов, образовавшихся в облученных комплексах [188]. В частности, на основании сравнения этих спектров (рисунки 77 и 78), можно сделать вывод, что макроциклические –O–[•]CH–CH₂– радикалы являются основным радикальным продуктом в комплексе с *цис-син-цис*-изомером ДЦГ18К6, в то время как в спектре *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6·Sr(NTf₂)₂ доминируют линии радикалов сульфониламидного ([•]NTf₂ или (CF₃SO₂)₂N[•]) типа.

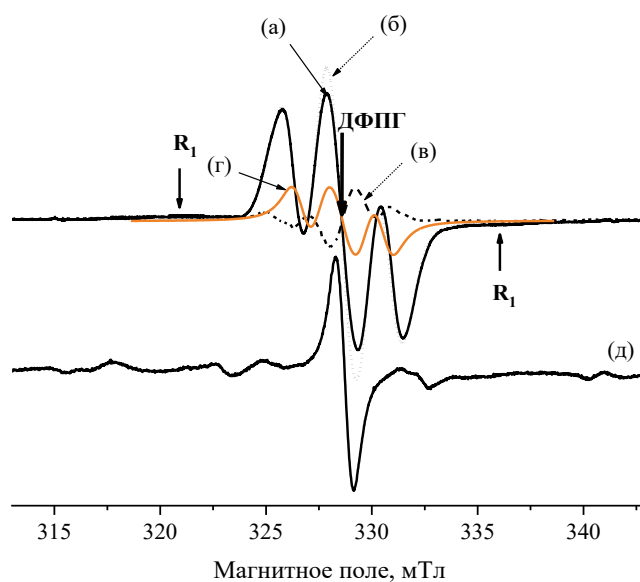


Рисунок 76 – Спектры ЭПР комплекса 18К6·Ba(NTf₂)₂, облученного при 77 К и подвергнутого разогреву при 233 К: (а) – исходный спектр, (б) – спектр после 1 мин разогрева при 233 К, (в) – разностный спектр, полученный вычитанием сигнала (б) из сигнала (а), (г) – спектр –O–[•]CH–CH₂– радикалов, рассчитанный с использованием спектроскопических параметров, приведенных в тексте, и (д) – спектр ЭПР облученной при 77 К соли Ba(NTf₂)₂. Поглощенная доза 60 кГр. T_{облуч} = T_{измер} = 77 К

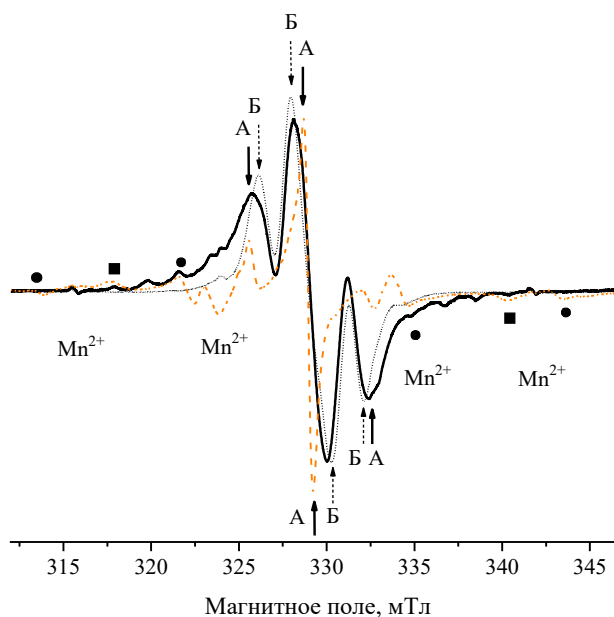


Рисунок 77 – Спектры ЭПР комплекса *цис-син-цис*-ДЦГ18К6·Sr(NTf₂)₂ непосредственно после облучения при 77 К (сплошная линия) и подвергнутого разогреву при 233 К в течение 60 с (точечный пунктир). В качестве сравнения приведен спектр соли Sr(NTf₂)₂, облученной при 77 К (пунктирная линия оранжевого цвета). Спектры записаны при 77 К

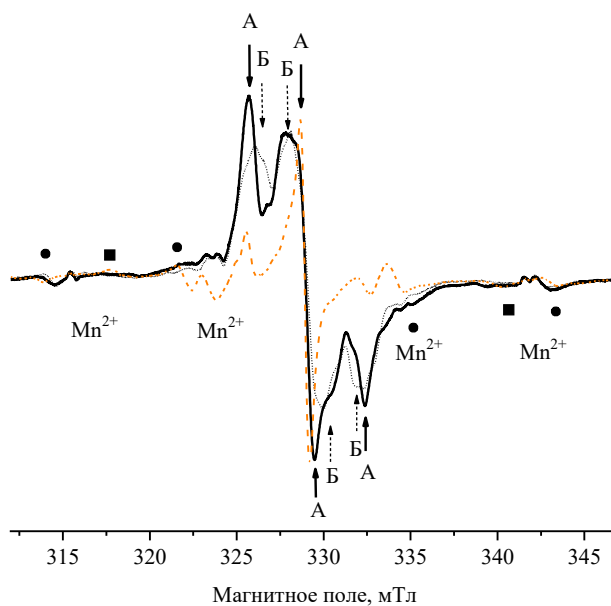
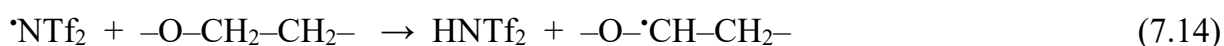


Рисунок 78 – Спектры ЭПР комплекса *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6·Sr(NTf₂)₂ непосредственно после облучения при 77 К (сплошная линия) и подвергнутого разогреву при 233 К в течение 60 с (точечный пунктир). В качестве сравнения приведен спектр соли Sr(NTf₂)₂, облученной при 77 К (пунктирная линия оранжевого цвета). Спектры записаны при 77 К

Повышение температуры облученных образцов $\text{K}\ddot{\text{O}}\cdot\text{Me}^{2+}(\text{NTf}_2^-)_2$ от 77 К до 233 К и выдерживание при данной температуре в течение 1 мин привело к исчезновению малоинтенсивных линий СТС на крыльях спектра (показаны стрелками $\mathbf{R}_1$ на спектре $18\text{K6}\cdot\text{Ba}(\text{NTf}_2)_2$ и символами (●) и (■) на спектрах ДЦГ $18\text{K6}\cdot\text{Sr}(\text{NTf}_2)_2$) и увеличению интенсивности "триплета" макроциклических радикалов [188]. Данная тенденция была очень четко выражена в случае комплекса $18\text{K6}\cdot\text{Ba}(\text{NTf}_2)_2$, что позволило провести детальный анализ обнаруженных превращений. Разностный спектр (см. рисунок 76), полученный вычитанием спектра (б) из исходного спектра (а), представлял собой триплет (в) с наблюдаемым расщеплением линий примерно 1,6-1,8 мТл. Фактически, данный разностный спектр является зеркальным отражением спектра макроциклических радикалов $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ (рисунок 76г), симулированного с использованием параметров СТС ($a(\text{H}_\alpha)=1,6$ мТл, $a(\text{H}_{\beta 1})=2,0$ мТл и $a(\text{H}_{\beta 2})=0,4$ мТл), установленных ранее при изучении радиолиза 12-краун-4 [113] и водных растворов полиэтиленоксида [193]. "Зеркальность" разностного и расчетного спектров указывает на то, что на этой стадии пост-радиационных превращений изменение экспериментальных спектров ЭПР (уменьшение общей протяженности и наблюдаемого расщепления линий спектра, рост интенсивности центральной компоненты) обусловлено *гибелью* $\dot{\text{N}}\text{Tf}_2$ (реакция 7.14), сопровождающейся *накоплением* макроциклических радикалов:



Описанные выше необратимые изменения спектров в ходе пост-радиационного разогрева образцов при 233 К сопровождались примерно 20%-ным снижением суммарной концентрации парамагнитных центров (рисунок 79), которое вызвано протеканием реакции рекомбинации радикалов сульфониламидного и макроциклического типов (реакция 7.15):



Слабо выраженная сверхтонкая структура на исходных спектрах ЭПР (рисунки 76–78) обусловлена наложением сигналов $\dot{\text{C}}\text{F}_3$ (трифторметильных) и $\dot{\text{C}}\text{F}_2\text{SO}_2\text{NTf}^-$ радикалов [314] на интенсивные линии макроциклических и сульфониламидных радикалов. Параллельные и перпендикулярные компоненты анизотропного спектра ЭПР

радикалов $\cdot\text{CF}_3$ ($a_{\parallel} = 25,15$ мТл, $a_{\perp} = 9,1$ мТл, $g_{\parallel} = 1,9996$, $g_{\perp} = 2,0056$ [315]) показаны на рисунках 77 и 78 символами ($\bullet$) и ($\blacksquare$), соответственно.

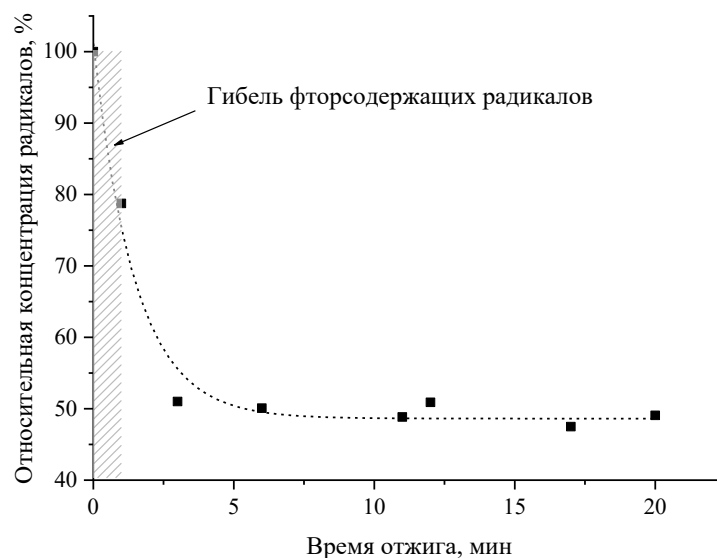


Рисунок 79 - Кинетика гибели радикалов в комплексе $18\text{K6}\cdot\text{Ba}(\text{NTf}_2)_2$, облученном при 77 К и подвергнутом пост-радиационному разогреву при 233 К. Поглощенная доза составляла 60 кГр

Трифторметильные радикалы в облученных комплексах $\text{КЭ}\cdot\text{Me}^{2+}(\text{NTf}_2)_2$, по аналогии с радиолизом NTf_2 -содержащих ИЖ [120, 256, 314], образуются в радикальных реакциях, протекающих в результате диссоциации электронно-возбужденного аниона (реакции 7.16-7.19).

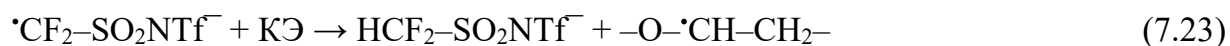


Накопление концевых $\cdot\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NTf}^-$ радикалов, сигнал которых с $\Delta B_{\text{набл.}} = 40,0\text{--}44,6$ мТл регистрируется при широкой развертке магнитного поля (не показан на рисунках 77 и 78), происходит при диссоциативном захвате электрона анионом [256]:





Радикалы $\cdot\text{CF}_3$ и $\cdot\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NTf}^-$ обладают диффузионной подвижностью в матрице комплекса и высокой реакционной способностью [256]. В результате они быстро исчезают во вторичных радикальных процессах, таких как отрыв Н-атомов от метиленовых групп полиэфирного кольца 18К6 и ДЦГ18К6 (реакция 7.22), протекающих при повышении температуры облученных образцов. Это приводит к исчезновению линий СТС на «крыльях» спектра ЭПР (рисунки 76-78, точечные пунктиры) и увеличению сигнала макроциклических $-\text{O}-\cdot\text{CH}-\text{CH}_2-$ радикалов в его центральной части:



Обнаруженная тенденция особенно заметна в случае спектров ЭПР комплексов 18К6·Ba(NTf₂)₂ и *цис-син-цис*-ДЦГ18К6·Sr(NTf₂)₂, прогретых при 233 К в течение 60 с [181, 188]. Одновременно с исчезновением фторсодержащих концевых радикалов ($\cdot\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NTf}^-$) происходит гибель $\cdot\text{NTf}_2$, что отражается в уменьшении общей протяженности и наблюдаемого расщепления линий СТС спектра ЭПР. Параметры сигнала ($\Delta B_{\text{набл.}} = 1,8-2,0$ мТл, $g = 2,0029$), который становится доминирующим в спектре ЭПР после данной, начальной стадии пост-радиационных превращений (рисунки 76-78, точечные пунктиры), указывают на его принадлежность макроциклическим $-\text{O}-\cdot\text{CH}-\text{CH}_2-$ радикалам.

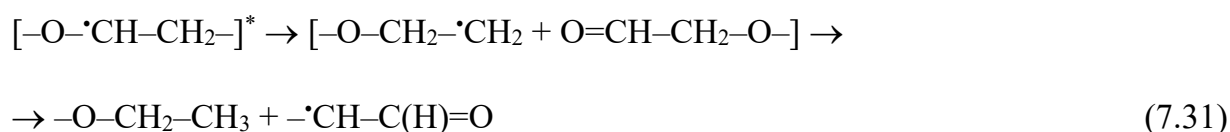
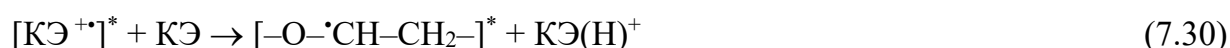
Из анализа полученных результатов следует, что макроциклические радикалы образуются в процессах, инициируемых *прямым* и *косвенным* действием ИИ [181, 188]. Ионизация КЭ при *прямом действии* (реакция 7.24) дает первичные макроциклические катион-радикалы $\text{КЭ}^{\bullet+}$. Вследствие своей высокой реакционной способности $\text{КЭ}^{\bullet+}$ в матрице комплексов $\text{КЭ} \cdot \text{Me}(\text{NTf}_2)_2$ не стабилизируются, а подвергаются депротонированию в ходе реакции 7.25, давая радикалы $-\text{O}-\cdot\text{CH}-\text{CH}_2-$ и макроциклические катионы (или протонированные макроциклы) $\text{КЭ}(\text{H})^+$. Последние, в свою очередь, эффективно акцептируют вторичные электроны в реакции 7.26 с образованием атомарного водорода и нейтральной молекулы КЭ. Н-атомы взаимодействует с метиленовыми группами полиэфирного кольца, приводя к накоплению молекулярного водорода и макроциклических радикалов (реакция 7.27).



Как было отмечено выше, в исходные спектры ЭПР (рисунки 76-78) существенный вклад вносит сигнал еще одного парамагнитного промежуточного продукта – радикала сульфониламидного типа $\cdot\text{NTf}_2$. Он образуется при ионизации аниона (реакция 7.28 [256, 314]) и переносе "дырки" с макроциклического катион-радикала на анион (реакция 7.29 [188]):



Перенос "дырки" инициируется в результате существенной разницы в потенциалах ионизации макроциклов (9,7 эВ и 9,45 эВ [146, 269] для 18К6 и ДЦГ18К6, соответственно) и NTf_2^- -аниона (5,5 эВ [256]) и обеспечивает радиационную защиту макроцикла от разрыва, фактически подавляя реакции 7.19-7.20. Действительно, отсутствие в общем составе промежуточных продуктов радиолиза радикалов ациклического типа $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$ является прямым свидетельством эффективности реакции 7.29 в облученных комплексах $\text{КЭ} \cdot \text{Me}(\text{NTf}_2)_2$.



Проведенный выше анализ экспериментальных результатов позволяет заключить, что при низкотемпературном (77 К) радиолизе комплексов незамещенных и дициклогексанозамещенных краун-эфиров с бис(трифторметилсульфонил)имидами стронция и бария разрыв макроцикла с образованием концевой альдегидной группы фактически подавлен вследствие переноса «дырки» с макроциклического катион-радикала $\text{КЭ}^{+\bullet}$ на NTf_2^- [181, 188]. В результате анионы NTf_2^- , аналогично хлорид-, тетрафторборат- и гексафторфосфат-анионам в случае радиолиза галогенсодержащих

комплексов $\text{КЭ} \cdot \text{Me}(\text{A})_2$ (см. **раздел 6.2 и 7.1** [175, 180, 181]), обеспечивают радиационную защиту макроцикла на ранних стадиях радиолиза. Вместе с тем, реакция 7.29 приводит к увеличению концентрации $\cdot\text{NTf}_2$ радикалов, которые на последующих стадиях радиационно-химических превращений комплекса, напротив, взаимодействуют с макроциклическим компонентом комплекса, инициируя образование макроциклических радикалов (реакция 7.15).

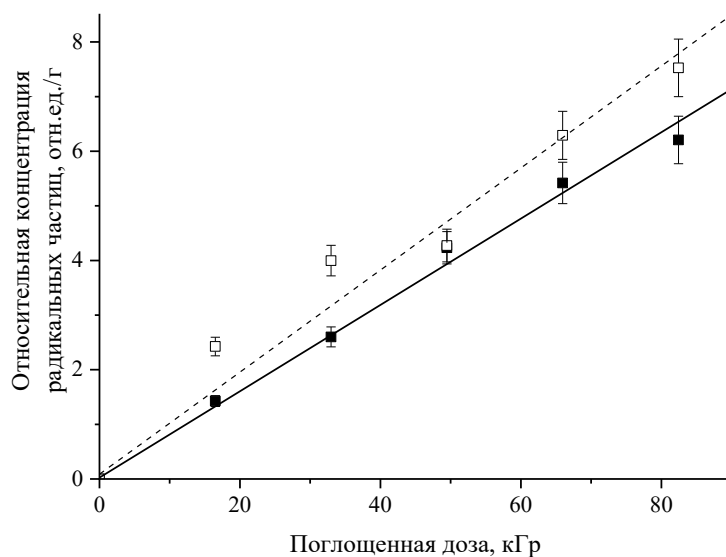


Рисунок 80 – Кинетика накопления радикалов в *цис-син-цис*-ДЦГ18К6·Sr(NTf₂)₂ (■) и *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6·Sr(NTf₂)₂ (□) комплексах, облученных при 77 К

Именно реакции 7.15, 7.28 и 7.29 отвечают за различный вид экспериментальных спектров ЭПР, зарегистрированных непосредственно после облучения комплексов *цис-син-цис*- и *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6·Sr(NTf₂)₂ (рисунки 77 и 78), и, соответственно, за относительное содержание сульфониламидных и макроциклических радикалов в общем составе парамагнитных продуктов. При этом суммарные радиационно-химические выходы радикалов G_{Σ} в данных стереоизомерных комплексах близки, о чем свидетельствует кинетические зависимости, представленные на рисунке 80.

Следующая стадия пост-радиационных превращений в облученных комплексах $\text{КЭ} \cdot \text{Me}(\text{NTf}_2)_2$ протекает при увеличении продолжительности прогрева образцов ($T_{\text{разогр.}} = 233 \text{ K}$) или при дальнейшем повышении температуры [188]. Она характеризуется исчезновением сигнала макроциклических радикалов и появлением в спектре ЭПР интенсивного асимметричного синглета ($\Delta B = 1,7 \text{ мТл}$), сдвинутого в меньшие значения

магнитного поля относительно ДФПГ (рисунки 81 и 82), при этом общая концентрация парамагнитных центров остается постоянной (см. рисунок 79). Сигнал с аналогичными спектроскопическими параметрами (рисунок 82) наблюдается и при разогреве облученной соли $\text{Sr}(\text{NTf}_2)_2$ [188].

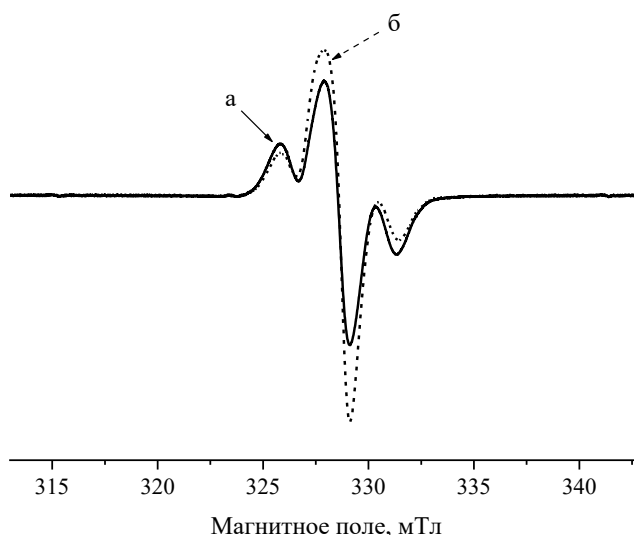


Рисунок 81 – Спектры ЭПР комплекса $18\text{K}6 \cdot \text{Ba}(\text{NTf}_2)_2$ после разогрева облученного образца при 233 К в течение 3 мин (а, сплошная линия) и 20 мин (б, пунктирная линия). Температура облучения составляла 77 К, спектры записаны при 77 К

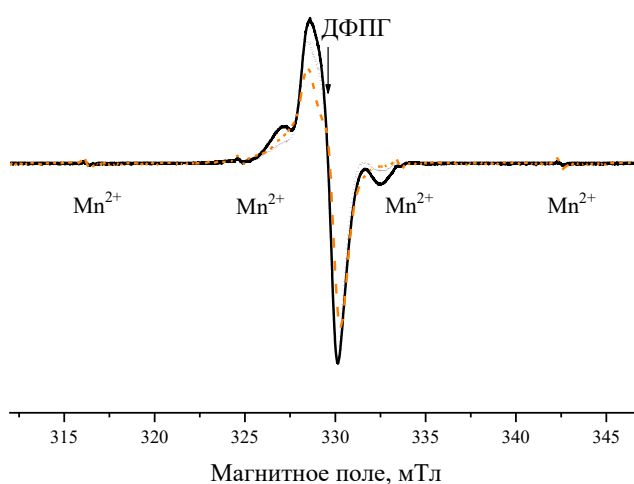


Рисунок 82 – Спектры ЭПР комплекса *цис-син-цис*-ДЦГ $18\text{K}6 \cdot \text{Sr}(\text{NTf}_2)_2$ после разогрева облученного образца при 318 К в течение 3 мин (сплошная линия), 28 мин (точечный пунктир) и спектр $\text{Sr}(\text{NTf}_2)_2$ после разогрева образца при 318 К в течение 28 мин

(пунктирная линия оранжевого цвета). Температура облучения составляла 77 К, спектры записаны при 77 К

Идентичность спектров, показанных на рисунке 82 штрих-пунктиром черного цвета и точечным пунктиром оранжевого цвета, указывает на то, что данный парамагнитный центр образуется из NTf_2^- -аниона. Продуктом, которому соответствует данный сигнал в случае радиолиза макроциклических комплексов, являются радикалы – $\text{O}-\text{CH}(\cdot\text{SO}_2)-\text{CH}_2-$ сульфонильного типа. Они появляются в реакции 7.32, обусловленной способностью алифатических радикалов акцептировать SO_2 [316], на пост-радиационных стадиях радиолиза:



Источником диоксида серы SO_2 служит фрагментация NTf_2^- -аниона из электронно-возбужденного состояния (реакция 7.19) [256]. Спектры ЭПР радикалов сульфонильного типа характеризуются очень низкими значениями констант сверхтонкого взаимодействия на протонах ($A_H=0,05-0,1$ мТл) и g -фактором в диапазоне 2,0049-2,0055 [317, 318], что в условиях уширения линий в твердой фазе приводит к наблюдаемому анизотропному сигналу. Радикалы $-\text{O}-\text{CH}(\cdot\text{SO}_2)-\text{CH}_2-$ достаточно стабильны и являются единственным парамагнитным продуктом в матрицах облученных стереоизомерных комплексов ДЦГ18К6· $\text{Sr}(\text{NTf}_2)_2$ при температуре, превышающей 273 К. Примечательно, что на данной стадии радиолиза стереоизомерия макроцикла ДЦГ18К6 уже не оказывает существенного влияния на вид спектров ЭПР и, соответственно на состав радикальных продуктов, стабилизированных в образце [188].

Таким образом, механизм радиолиза и радиационная стойкость макроциклических комплексов с бис(трифторметилсульфонил)имидами ЩЗМ определяются последовательностью реакций, инициированных прямым и косвенным действием ионизирующего излучения на макроцикл и NTf_2^- -анион [188]:

– в результате прямого действия ИИ происходит ионизация КЭ и NTf_2^- . Далее, вследствие заметной разницы в потенциалах ионизации макроцикла и аниона, протекает перенос положительного заряда с катион-радикала $\text{КЭ}^{+\cdot}$ на NTf_2^- -анион. Этот канал обеспечивает радиационную защиту макроцикла на ранних стадиях радиолиза, существенно снижая вероятность протекания процесса разрыва макроцикла, что подтверждается фактическим

отсутствием ациклических радикалов $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$ в составе радикальных продуктов радиолиза;

– на химических стадиях образующиеся при переносе «дырки» радикалы $\cdot\text{NTf}_2$ ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^\bullet$), взаимодействуют с КЭ или распадаются с отщеплением $\cdot\text{CF}_3$ [120] благодаря достаточно низкому потенциальному барьеру фрагментации (<1 эВ [256]). Оба маршрута гибели $\cdot\text{NTf}_2$, в итоге, приводят к накоплению радикалов $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$;

– макроциклические радикалы также накапливаются в реакции 7.23 при взаимодействии макроцикла с концевыми фторсодержащими $\cdot\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{NTf}^-$ радикалами, которые являются продуктами диссоциативного захвата вторичных электронов NTf_2^- -анионами (реакция 7.21);

– на заключительных, пост-радиационных стадиях радиолиза макроциклические радикалы эффективно захватывают SO_2 с образованием радикалов сульфонильного типа $-\text{O}-\text{CH}(\dot{\text{S}}\text{O}_2)-\text{CH}_2-$.

Суммируя, радиационно-химические превращения комплексов $\text{КЭ} \cdot \text{Me}(\text{NTf}_2)_2$, протекающие непосредственно в момент облучения и на пост-радиационных стадиях, иллюстрируются схемой 9, приведенной ниже:

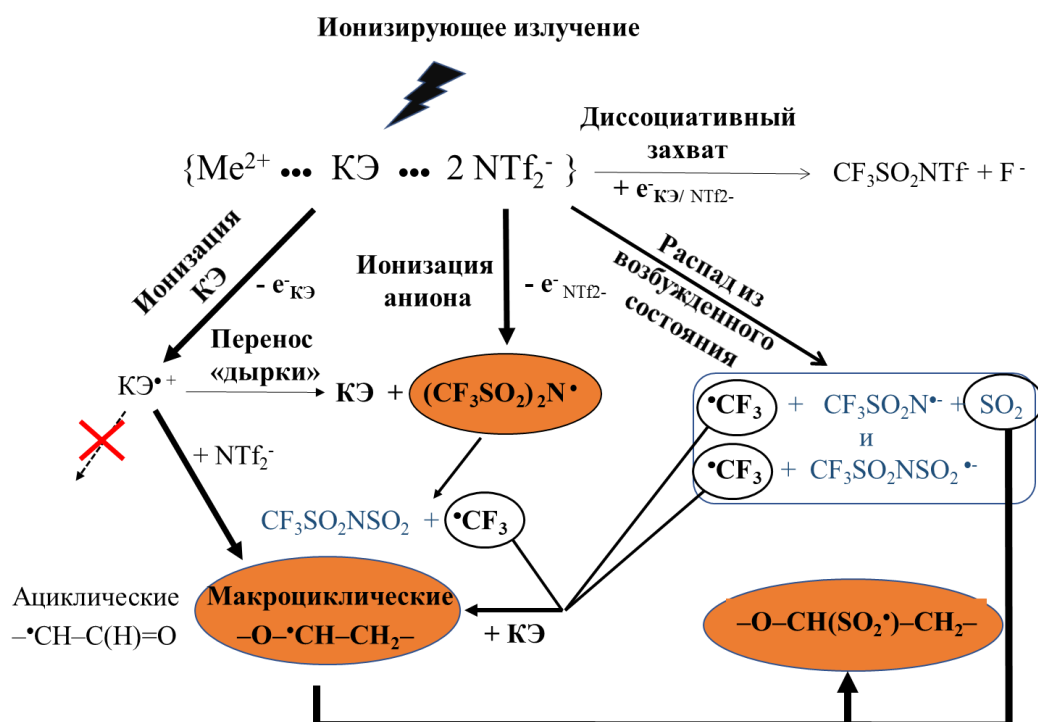


Схема 9 – Радиационно-химические превращения макроциклических комплексов $\text{КЭ} \cdot \text{Me}(\text{NTf}_2)_2$

Из полученных результатов следует, что при воздействии ИИ на растворы КЭ в ионных жидкостях $[C_n\text{mim}]^+\text{NTf}_2^-$ в реальных условиях переработки РАО сульфонированные макроциклы будут вносить существенный вклад в состав конечных продуктов радиолитического экстрагента. Кроме того, на функциональные характеристики системы негативное влияние будут оказывать фторид-ионы, образующиеся в реакции 7.21. В частности, при накоплении в водной фазе достаточно высоких количеств F^- возрастает вероятность осаждения малорастворимого SrF_2 .

7.3 Низкотемпературный радиолитический макроциклических комплексов с нитратами ИЖМ

Как уже было отмечено выше, химический состав макроциклического комплекса $\text{КЭ} \cdot \text{Me}^{2+}(\text{A}^-)_2$, экстрагируемого из водной фазы в органическую композициями на основе краун-эфиров, в частности, природа противоиона A^- , компенсирующего положительный заряд катиона Me^{2+} , зависит от механизма экстракции металла. При использовании традиционных, молекулярных растворителей, таких как линейные и разветвленные алканы [125], 1-октанол [152], хлороформ [128], ароматические углеводороды [151], и ИЖ, включающих в свой состав гидрофобный катион, например $C_n\text{mim}^+\text{A}^-$ с $n \geq 8$ (где n равно количеству атомов углерода в цепи алкильного заместителя катиона имидазолия [76]), перенос катиона ИЖМ металла в органическую фазу происходит в виде нейтрального макроциклического $\text{КЭ} \cdot \text{Me}(\text{NO}_3)_2$ комплекса, а положительный заряд Me^{2+} уравнивается отрицательным зарядом нитрат-анионов, со-экстрагирующихся из водной фазы. В упрощенной форме механизм процесса описывается следующей реакцией:

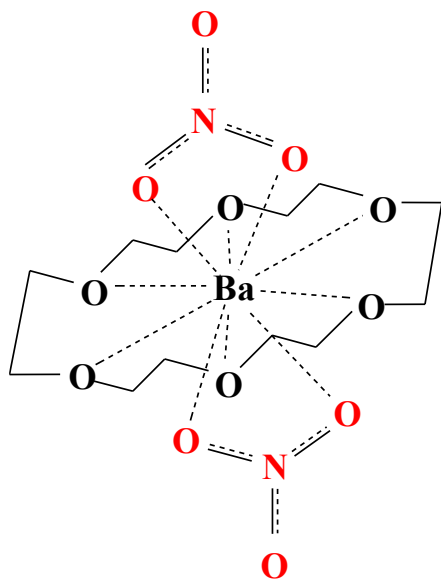


В результате, при экстракции катиона металла по механизму переноса нейтрального комплекса в органической фазе будет накапливаться и подвергаться радиолитическому распаду соединение состава $\text{КЭ} \cdot \text{Me}(\text{NO}_3)_2$. В этом случае в общий механизм радиолитического и радиационно-химического превращения макроциклического экстрагента будут вносить вклад радиационно-химические превращения "нитратного" комплекса.

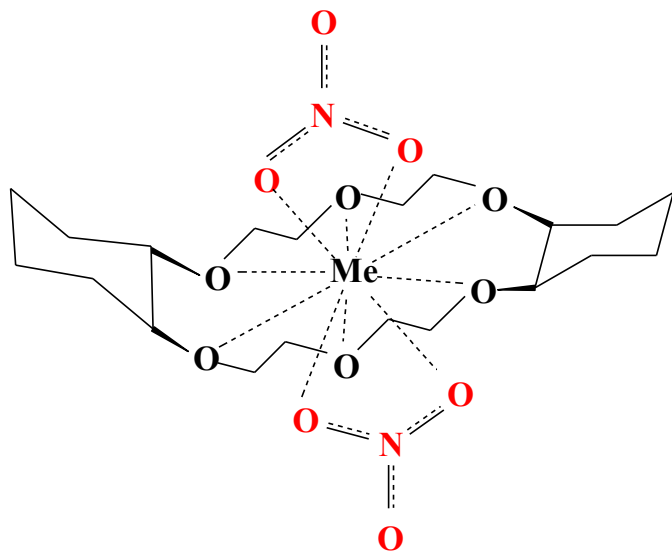
Как было показано выше (обзор литературы, *раздел 1.3*), радиационная химия макроциклических комплексов $\text{КЭ} \cdot \text{Me}(\text{NO}_3)_2$, в частности, комплексов 18K6 и ДЦГ18K6, систематически не исследована. По данной тематике удалось обнаружить лишь несколько публикаций, причем сделанные в них выводы требуют критического осмысления. Так, были синтезированы комплексы *цис-син-цис*- и *цис-анти-цис*-изомеров ДЦГ18K6 с нитратом стронция, была исследована их радиационная стойкость и проведено ее сравнение со стойкостью "свободного" ДЦГ18K6 [83]. По мнению авторов указанной работы, в результате облучения $\text{ДЦГ18K6} \cdot \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ распадался на свободный КЭ и $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, а основным каналом радиолиза макроциклического лиганда являлась фрагментация полиэфирного кольца с симметричным разрывом двух С–О связей. Кроме того, утверждалось, что комплекс $\text{ДЦГ18K6} \cdot \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ менее стабилен по сравнению со свободным краун-эфиром. Напротив, в опубликованной несколько лет назад работе [141] на основании анализа конечных продуктов радиолиза данного соединения методами ИК спектроскопии и EXAFS сообщалось, что «нитратный» комплекс достаточно устойчив при радиолизе в твердой фазе. Ранее, группой французских исследователей были идентифицированы конечные продукты радиолиза *цис-син-цис*-ДЦГ18K6 в азотнокислых растворах, содержащих нитрат уранила [135]. Авторы пришли к заключению, что деструкция макроцикла происходит в результате разрыва двух полиэфирных связей и элиминирования этиленоксидных или циклогексан-содержащих фрагментов. Следует отметить, что во всех проанализированных выше работах [83, 135, 141] продукты нитрования макроцикла обнаружены не были. Исходя из изложенного выше, можно заключить, что основным каналом радиолиза макроциклических систем в присутствии нитрат-анионов до настоящего времени считалась фрагментация макроцикла по полиэфирным С–О связям, тогда как вклад радиолиза NO_3^- анионов в общий механизм процесса, по существу, игнорировался. Единственным исключением из этого являются результаты исследования [110], в котором с использованием метода импульсного радиолиза были изучены радиационно-химические превращения водных растворов незамещенных краун-эфиров 12K4, 15K5 и 18K6 в присутствии нитратных солей. Было обнаружено взаимодействие NO_3 радикалов с полиэфирным кольцом и определены константы скорости данной реакции.

Соответственно, для исследования механизма радиационно-химических превращений металл-содержащего макроциклического компонента, образующегося в

органической фазе при экстракции нейтрального комплекса, в качестве модельных объектов были выбраны следующие соединения: $18K6 \cdot Ba(NO_3)_2$, *цис-син-цис*-ДЦГ18K6·Ca(NO₃)₂, *цис-син-цис*-ДЦГ18K6·Sr(NO₃)₂ и *цис-син-цис*-ДЦГ18K6·Ba(NO₃)₂ [181, 187]. Структурные формулы данных комплексов схематически представлены ниже:



$18K6 \cdot Ba(NO_3)_2$



цис-син-цис-ДЦГ18K6·Me(NO₃)₂

Координация катиона ШЗМ атомами кислорода макроцикла и нитрат-анионов приведена, исходя из опубликованных данных РСА [70, 73, 141].

7.3.1 Радикальные продукты радиоллиза комплексов $18K6 \cdot Ba(NO_3)_2$ и *цис-син-цис*-ДЦГ18K6·Me(NO₃)₂

ЭПР-спектры радикальных продуктов, стабилизированных в $18K6 \cdot Ba(NO_3)_2$, после облучения при 77 К до поглощенных доз в диапазоне доз от 12 до 87 кГр, представлены на рисунке 83 (черные линии) [181]. Для сравнения оранжевым цветом выделены линии спектра поликристаллического $Ba(NO_3)_2$, облученного в тех же условиях. Спектроскопические параметры парамагнитных частиц, образовавшихся в облученном макроциклическом комплексе $18K6 \cdot Ba(NO_3)_2$ и $Ba(NO_3)_2$, по существу идентичны. Приведенные на рисунке спектры можно описать как суперпозицию нескольких «триплетов», причем основные по интенсивности линии соответствуют параллельным (стрелки А) и перпендикулярным (стрелки Б) компонентам анизотропного сигнала ^{14}N -центрированных радикальных центров (дублет триплетов, стрелки А и Б).

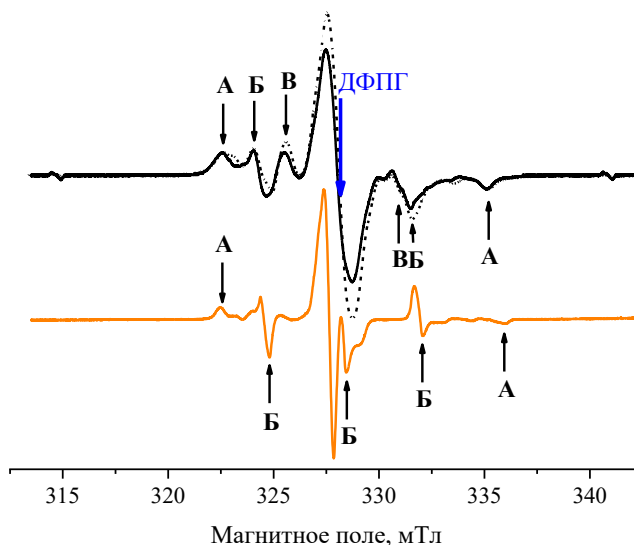


Рисунок 83 – Спектры ЭПР комплекса $18K6 \cdot Ba(NO_3)_2$, облученного до 12 кГр (черная сплошная линия) и 87 кГр (черный пунктир, спектр уменьшен в 3,68 раза), и $Ba(NO_3)_2$ (оранжевая линия), облученного до поглощенной дозы 122 кГр. Стрелками **A** и **Б** показаны положения параллельной и перпендикулярной компонент сигнала дианионов NO_3^{2-} , стрелки **В** соответствуют положению линий спектра радикалов $-CH_2-\dot{C}H-O-$. $T_{облуч} = 77$ К. Спектры были записаны при 77 К

Спектры ЭПР, практически идентичные показанному на рисунке 83, были зарегистрированы при анализе продуктов радиолиза комплексов *цис-син-цис*-ДЦГ $18K6 \cdot Me(NO_3)_2$ (где $Me = Ca^{2+}$, Sr^{2+} и Ba^{2+}), облученных при 77К поглощенной дозой в диапазоне 10-40 кГр (рисунок 84) [187]. Принимая во внимание опубликованные ранее данные по радиолизу нитратов ЩЗМ [319-321] и других систем, содержащих нитрат-анионы [256], можно заключить, что анизотропный дублет триплетов, отмеченный стрелками **A** и **Б**, соответствует дианионам NO_3^{2-} . Представленные на рисунках 83 и 84 результаты свидетельствуют, что NO_3^{2-} является основным парамагнитным продуктом во всех изученных в настоящей работе «нитратных» макроциклических комплексах в диапазоне поглощенных доз от 10 до 40 кГр. Спектроскопические параметры данного парамагнитного центра, стабилизированного в $18K6 \cdot Ba(NO_3)_2$, *цис-син-цис*-ДЦГ $18K6 \cdot Me(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, и $Ba(NO_3)_2$, приведены в таблице 25. Радикалы, образовавшиеся из макроциклического компонента комплекса, вносят минимальный вклад в общий состав зарегистрированных радикальных продуктов в указанном диапазоне поглощенных доз. Это указывает на то, что при облучении комплексов $KЭ \cdot Me(NO_3)_2$ поглощенная энергия ИИ локализуется на нитрат-анионах.

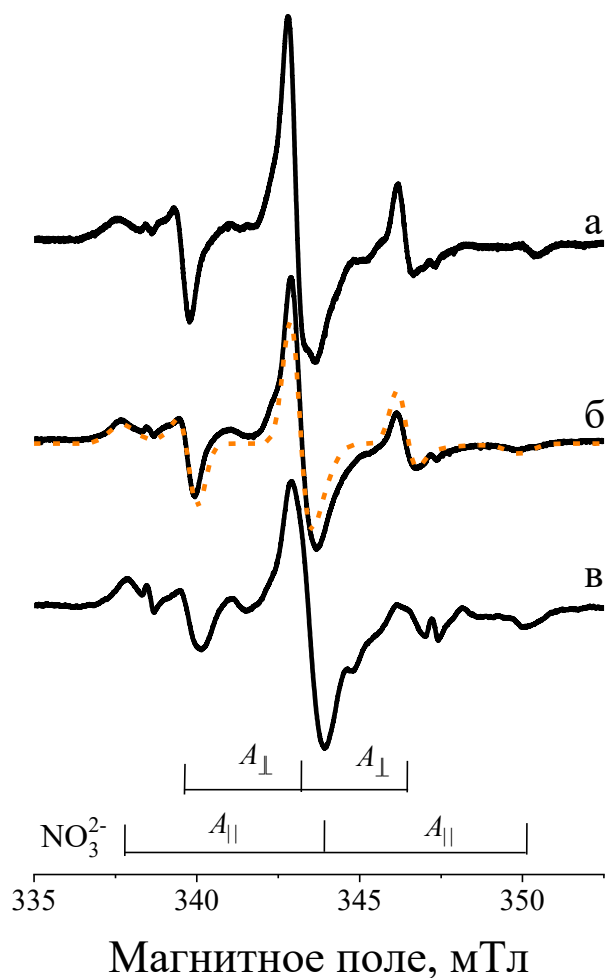


Рисунок 84 – Спектры ЭПР макроциклических комплексов, облученных рентгеновским излучением при 77 К: а) *цис-син-цис*-ДЦГ18K6·Ca(NO₃)₂, б) *цис-син-цис*-ДЦГ18K6·Sr(NO₃)₂ и в) *цис-син-цис*-ДЦГ18K6·Ba(NO₃)₂. Все спектры были записаны при 77 К. Пунктирная оранжевая линия (для *цис-син-цис*-ДЦГ18K6·Sr(NO₃)₂) показывает спектр дианионов NO₃²⁻, рассчитанный с использованием спектроскопических параметров, приведенных в Таблице 25

Еще одно важное наблюдение связано с отсутствием баланса зарядов, которое следует из анализа экспериментальных спектров. Действительно, дианионы NO₃²⁻ являются электронно-избыточными частицами, заряд которых должен компенсироваться «дырочными» продуктами. В случае радиолиза Me(NO₃)₂ такими продуктами являются радикалы •NO₃ (или изомерные O•NOO радикалы). Эти частицы были идентифицированы при исследовании радиолиза нитратов щелочных и щелочноземельных металлов, и их спектроскопические параметры приведены, например, в работах [319, 322-324]. Спектр

ЭПР $\bullet\text{NO}_3$ выглядит как дублет узких триплетов с наблюдаемым расщеплением 0,3-0,4 мТл. Параллельная составляющая данного сигнала доминирует в низкопольной части спектра ЭПР облученного нитрата стронция, который приведен на рисунке 85 в качестве иллюстрации. Как было обнаружено в настоящей работе, при облучении макроциклических комплексов $18\text{K}6\cdot\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и *цис-син-цис*-ДЦГ $18\text{K}6\cdot\text{Me}(\text{NO}_3)_2$ данные частицы не стабилизируются, а быстро исчезают во вторичных процессах. Высокая реакционная способность частиц $\bullet\text{NO}_3$ была описана ранее при изучении радиолиза нитратов ЦЗМ [319, 324], а также подтверждена в настоящей работе при проведении экспериментов по «размораживанию» облученного нитрата стронция при 273 К (рисунок 85).

Следует отметить, что характерной особенностью всех изученных «нитратных» макроциклических комплексов является изменение соотношения интенсивностей основных линий спектров ЭПР с ростом поглощенной дозы (рисунок 83 и 86). При радиолизе комплекса *цис-син-цис*-ДЦГ $18\text{K}6\cdot\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ увеличение поглощенной дозы от 40 кГр до 284 кГр привело к росту относительной интенсивности линии, отмеченной стрелкой "В", при этом параллельная и перпендикулярная компоненты анизотропного сигнала дианионов NO_3^{2-} с ростом поглощенной дозы стремятся к насыщению (рисунок 86).

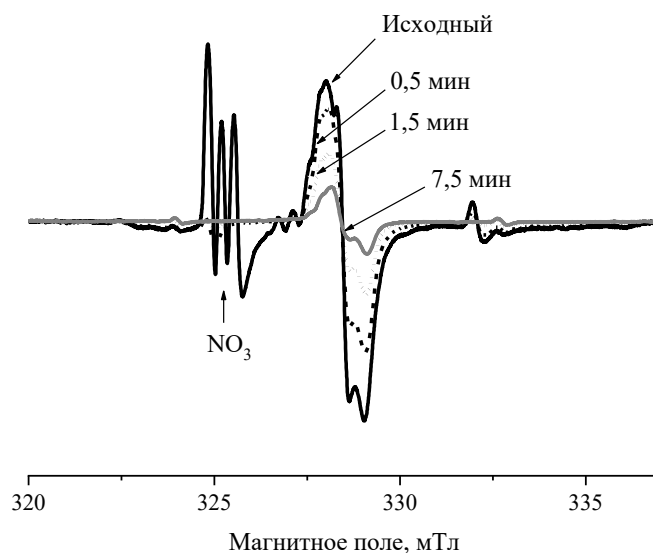


Рисунок 85 – Спектр ЭПР нитрата стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, облученного при 77 К (поглощенная доза $D=113$ кГр) и подвергнутого разогреву при 273 К (время разогрева приведено на рисунке). Спектры записаны при $T_{\text{измер}}=77$ К. В “низкопольной” части

спектра исходного образца (~325 мТл) доминирует параллельная компонента сигнала $\bullet\text{NO}_3$ радикалов, которая быстро исчезает при разогреве

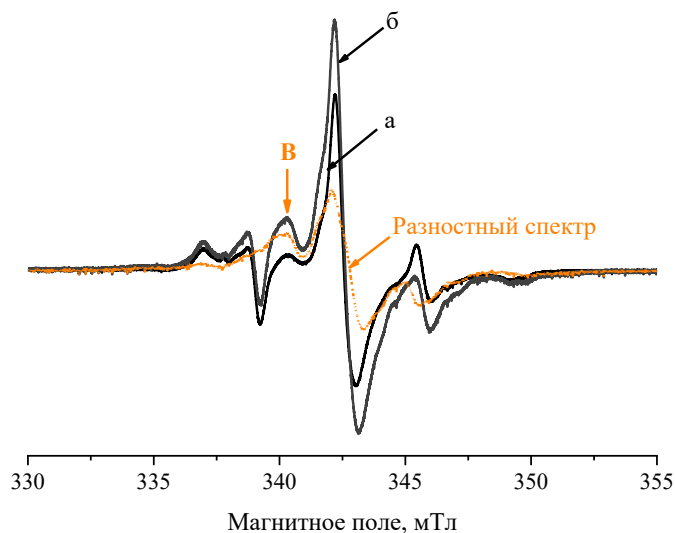


Рисунок 86 – Изменения в спектре ЭПР облученного комплекса *цис-син-цис*-ДЦГ18К6·Sr(NO₃)₂ при увеличении поглощенной дозы от 40 кГр (а) до 284 кГр (б). Разностный спектр (оранжевая линия), соответствующий макроциклическим радикалам $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$, был получен вычитанием (б) – (а). Спектры записаны при $T_{\text{измер}} = 77 \text{ K}$ и нормированы по сигналу стандарта Mn^{2+}

Данная тенденция графически представлена в виде кинетических зависимостей на рисунке 87, из которых следует, что концентрация дианионов NO_3^{2-} (○) в диапазоне поглощенных доз 100–284 кГр остается примерно постоянной, тогда как наблюдаемое приращение общей концентрации парамагнитных центров (■) в образце с ростом поглощенной дозы связано с накоплением парамагнитных центров, сигнал ЭПР которых представляет собой практически изотропный триплет с наблюдаемым расщеплением приблизительно 2,0 мТл и g-фактором 2,003 (разностный спектр, показанный на рисунке 86). Принимая во внимание указанные спектроскопические параметры, можно однозначно утверждать, что радикал, которому соответствует данный сигнал, является С-центрированным и, соответственно, его прекурсором не может являться нитрат-анион.

Как было указано выше, основными «дырочными» продуктами, которые образуются в облученных нитратах щелочных и щелочноземельных металлов [319, 322–324] и теоретически могут внести вклад в экспериментальные спектры макроциклических комплексов (рисунок 86), являются радикалы $\bullet\text{NO}_3$ и $\text{O}\bullet\text{NOO}$. Они характеризуются незначительным вкладом орбитали ^{14}N в локализацию спиновой плотности и малыми

величинами констант СТС на азоте. Так, в литературе приводятся значения $a_{\perp}=0,36$ мТл, $a_{\parallel}=0,41$ мТл, $g_{\perp}=2,0207$ и $g_{\parallel}=2,0035$ для $\bullet\text{NO}_3$ и $a_{\perp}=0,24$ мТл, $a_{\parallel}=0,01$ мТл, $g_{\perp}=2,0090$ и $g_{\parallel}=2,0000$ для $\text{O}\bullet\text{NOO}$ радикалов, стабилизированных в монокристаллах [319].

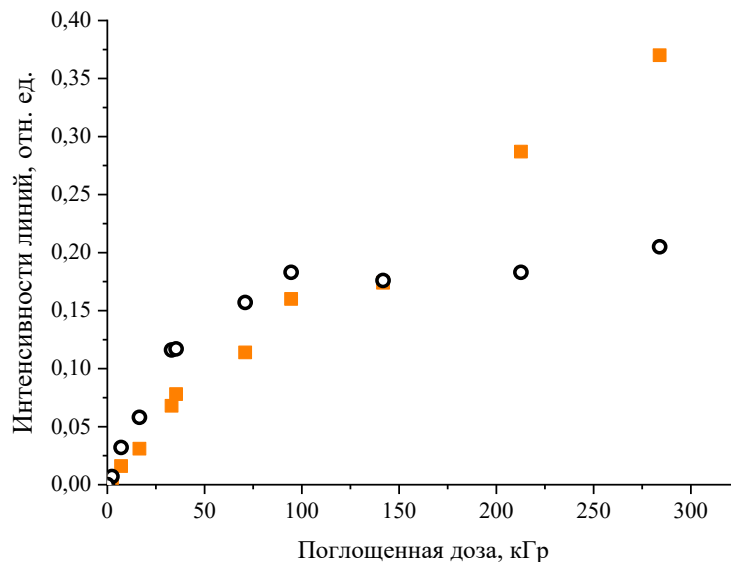


Рисунок 87 – Накопление парамагнитных центров в облученном при 77 К *цис-син-цис*-ДЦГ18К6·Sr(NO₃)₂. Интенсивности низкопольной параллельной компоненты сигнала ЭПР дианионов NO₃²⁻ и линии, отмеченной стрелкой “В” на рисунке 86, показаны символами (○) и (■), соответственно

Напротив, радикалы NO₂, которые представляют собой продукты протекания вторичных реакций при радиоллизе нитратов, имеют очень высокие значения констант СТВ ($a_{xx}=5,41$ мТл, $a_{yy}=6,72$ мТл, $a_{zz}=5,12$ мТл, $g_{xx}=2,0058$, $g_{yy}=1,9910$, $g_{zz}=1,9998$ [322]). Соответственно, показанный на рисунке 86 разностный спектр не принадлежит N-центрированному радикалу, образовавшемуся из анионного компонента комплекса. Величины расщепления линий триплета и g-фактора однозначно указывают на его принадлежность макроциклическим $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ радикалам ($a(\text{H}_\alpha)=1,6$ мТл, $a(\text{H}_{\beta 1})=2,0$ мТл и $a(\text{H}_{\beta 2})=0,4$ мТл) [113, 193]. Доля данных частиц в общем составе радикальных продуктов радиолиза макроциклических комплексов минимальна при поглощенной дозе < 40 кГр, увеличивается с ее ростом и, в случае комплекса *цис-син-цис*-ДЦГ18К6·Sr(NO₃)₂, достигает ~50% при дозе 284 кГр.

Исходя из анализа экспериментальных спектров ЭПР, приведенных на рисунках 83, 84 и 86, можно заключить, что накопление основных парамагнитных продуктов в комплексах КЭ·Me(NO₃)₂, облученных рентгеновским излучением, происходит при

протекании следующих процессов. Первичное поглощение фотонов преимущественно происходит на тяжелых атомах (Ca, Sr или Ba). Дальнейшие радиационно-химические превращения определяются, главным образом, вторичными фотоэлектронами, которые вызывают ионизацию NO_3^- и молекул краун-эфира пропорционально электронным долям анионного и макроциклического компонентов комплекса, соответственно. Это приводит к образованию электронов и первичных «дырочных» продуктов – $\bullet\text{NO}_3$ (или ONOO) радикалов и макроциклических катион-радикалов $\text{КЭ}^{+\bullet}$ (реакции 7.34 и 7.35).

Свободные электроны захватываются нитрат-анионами (реакция 7.36), что в результате дает электронно-избыточные дианионы NO_3^{2-} – парамагнитный продукт, сигнал которого доминирует в экспериментальных спектрах ЭПР.



Отсутствие заметного вклада радикальных продуктов деструкции КЭ (18K6 или ДЦГ18K6) является важной особенностью радиолиза комплексов $\text{КЭ} \cdot \text{Me}(\text{NO}_3)_2$. Принимая во внимание высокие значения электронной доли макроцикла ($\epsilon_{\text{КЭ}}$) в данных соединениях (Таблица 26), следует ожидать, как и в случае радиолиза "свободных" макроциклических полиэфиров (*раздел 3.1*), ионизацию макроцикла при прямом действии ионизирующего излучения и последующее депротонирование первичных катион-радикалов ($\text{КЭ}^{+\bullet}$) при взаимодействии с «соседними» молекулами КЭ. При радиолизе свободных КЭ данный канал радиационно-химических превращений дает нейтральные макроциклические $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ радикалы и диамагнитные макроциклические катионы RH_2^+ в соответствии с реакцией 7.37:



Протекание реакции 7.37 должно приводить к накоплению макроциклических $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ радикалов с высокими радиационно-химическими выходами. Однако их сигнал вносит минимальный вклад в исходные спектры ЭПР при низких поглощенных дозах (рисунки 83 и 86). Кроме того, в составе парамагнитных продуктов радиолиза в измеримых количествах отсутствовали ациклические $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$ радикалы, которые образуются с достаточно высокими выходами при радиолизе "свободных" КЭ.

Таблица 25 – Спектроскопические параметры дианионов NO_3^{2-} , стабилизированных в макроциклических комплексах 18К6 и *цис-син-цис*-ДЦГ18К6 с нитратами ЩЗМ, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$

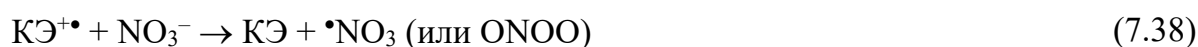
Соединение	$A_{\parallel}$, мТЛ	$A_{\perp}$, мТЛ	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	Ссылка
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	6,88	3,73	2,0019	2,0060	[321]
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	6,46	3,53	$1,9953 \pm 0,0005$	$2,0042 \pm 0,0005$	[320]
	6,65	3,41	1,9999	2,0060	[323]
$18\text{K}6 \cdot \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	6,3	3,3	1,9994	2,0061	[181]
$\text{ДЦГ}18\text{K}6 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$6,52 \pm 0,05$	$3,46 \pm 0,04$	$2,0008 \pm 0,0004$	$2,0064 \pm 0,0003$	[187]
$\text{ДЦГ}18\text{K}6 \cdot \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$6,13 \pm 0,03$	$3,43 \pm 0,02$	$2,0010 \pm 0,0002$	$2,0056 \pm 0,0002$	[187]
$\text{ДЦГ}18\text{K}6 \cdot \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$6,20 \pm 0,12$	$3,23 \pm 0,03$	$2,0006 \pm 0,0005$	$2,0050 \pm 0,0005$	[187]

Таблица 26 – Электронные доли (ϵ) и потенциалы ионизации макроциклического и анионного компонента в исследованных комплексах КЭ·Me(NO₃)₂

Соединение	Формула	$\epsilon_{\text{КЭ}}$	$\epsilon_{\text{анион}}$	$\epsilon_{\text{катион}}$	ПИ _{анион} , эВ
18K6	C ₁₂ H ₂₄ O ₆	1	—	—	9,7* [146, 269]
ДЦГ18K6	C ₂₀ H ₃₆ O ₆	1	—	—	9,45* [146]
ДЦГ18K6·Ca(NO ₃) ₂	C ₂₀ H ₃₆ O ₆ ·Ca(NO ₃) ₂	0,713	0,217	0,070	3,9 [325]
ДЦГ18K6·Sr(NO ₃) ₂	C ₂₀ H ₃₆ O ₆ ·Sr(NO ₃) ₂	0,671	0,204	0,125	
18K6·Ba(NO ₃) ₂	C ₁₂ H ₂₄ O ₆ ·Ba(NO ₃) ₂	0,550	0,237	0,213	
ДЦГ18K6·Ba(NO ₃) ₂	C ₂₀ H ₃₆ O ₆ ·Ba(NO ₃) ₂	0,633	0,193	0,174	

*Потенциалы ионизации краун-эфира

Это свидетельствует об эффективности переноса заряда между макроциклическим и анионным компонентами комплекса на ранних стадиях радиолиза (реакция 7.38):



Захват свободного электрона в реакции 7.36 является дополнительным каналом защиты КЭ, поскольку это минимизирует образование Н-атомов в реакции 7.39 и, соответственно, существенно снижает эффективность протекания реакции 7.40. Таким образом, при радиолизе комплексов КЭ·Me(NO₃)₂ нитрат-анионы по отношению к краун-эфире действуют в качестве защиты «жертвенного» типа.



При дальнейшем увеличении поглощенной дозы (спектры, показанные черным пунктиром на рисунке 83 и сплошной серой линией (б) на рисунке 86), накапливающиеся при протекании реакции 7.37 макроциклические катионы RH₂⁺ начинают конкурировать с NO₃[−] за электроны, вступать с ними в реакцию рекомбинации зарядов (реакция 7.39), давая Н-атомы, которые, в свою очередь, взаимодействуют с молекулами КЭ, приводя к радикалам −CH₂− $\dot{\text{C}}$ H−O− (реакция 7.40).

Данный механизм объясняет наблюдаемый "индукционный" период в образовании макроциклических −CH₂− $\dot{\text{C}}$ H−O− радикалов.

Как было отмечено выше, достаточно необычным является отсутствие баланса между электронно-избыточными (NO_3^{2-}) и "дырочными" ($\bullet\text{NO}_3$) продуктами в облученных комплексах $\text{КЭ} \cdot \text{Me}(\text{NO}_3)_2$. Действительно, интенсивные, узкие линии триплета $\bullet\text{NO}_3$ радикалов, которые хорошо видны в спектре ЭПР облученного $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (рисунок 85), отсутствуют в спектрах ЭПР облученных макроциклических комплексов. Хотя данный узкий триплет может быть «замаскирован» интенсивными линиями дианионов NO_3^{2-} , очевидно, что его вклад в экспериментальные спектры ЭПР, приведенные на рисунках 83, 84 и 86, является незначительным. Этот результат согласуется с опубликованным ранее данными об отсутствии сигналов дырочных продуктов при радиолизе нитратных солей [319, 323, 324], что было приписано высокой реакционной способностью данных интермедиатов в облученных образцах даже при низких температурах. Так, сообщалось [319, 324], что в облученном нитратах бария и калия радикалы $\bullet\text{NO}_3$ быстро исчезают при 77К вследствие взаимодействия с электронно-избыточными продуктами. В частности, указывалось, что примерно 20-25% радикалов $\bullet\text{NO}_3$ взаимодействуют с дианионами NO_3^{2-} (реакция 7.41) при 77К и более низких температурах [324]:



Однако при радиолизе макроциклических комплексов данная реакция должна приводить к одновременному исчезновению NO_3^{2-} и $\bullet\text{NO}_3$, что не повлияло бы на баланс электронно-избыточных и "дырочных" интермедиатов. Дисбаланс продуктов адекватно объясняется другими причинами – мономолекулярным распадом радикалов $\bullet\text{NO}_3$ или их перегруппировкой в изомерные нитрозилдиоксильные ONOO радикалы на стадии облучения. Действительно, из атмосферной химии хорошо известна реакция $\bullet\text{NO}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$ [326, 327], которая приводит к образованию продуктов, не детектируемых методом ЭПР. Во втором случае, при перегруппировке $\bullet\text{NO}_3$, компоненты сигнала нитрозилдиоксильных радикалов с низкими значениями констант СТВ (0,24 мТл и ~0,01 мТл [319]), будут накладываться на интенсивные линии дианионов NO_3^{2-} , что не дает возможность их корректного выделения и идентификации.

Исходя из изложенного выше, радиационно-химические превращения, протекающие в макроциклических комплексах $\text{КЭ} \cdot \text{Me}(\text{NO}_3)_2$ на стадии облучения, иллюстрируются следующей схемой:

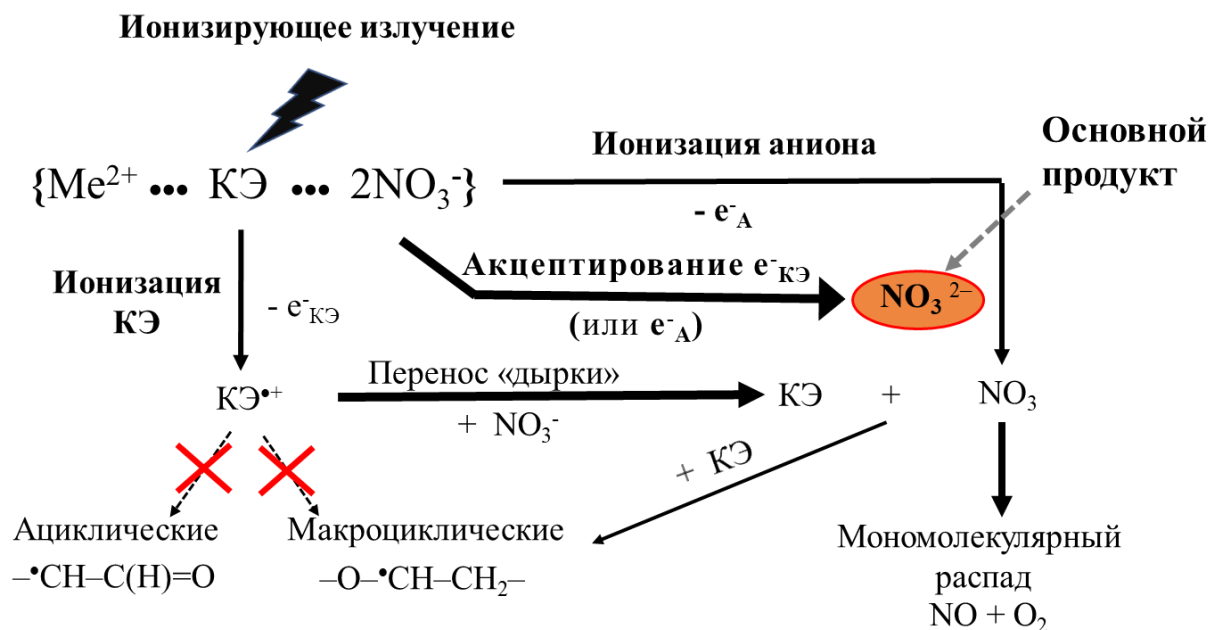


Схема 10 - Радиационно-химические превращения макроциклических комплексов $\text{КЭ} \cdot \text{Me}(\text{NO}_3)_2$, протекающие на стадии облучения

7.3.2 Пост-радиационные реакции, протекающие при разогреве облученных комплексов

Как сообщалось ранее [319], в облученных нитратах щелочных и щелочноземельных металлов дианионы NO_3^{2-} относительно быстро вступают во вторичные реакции даже при 77 К. Результаты, полученные при выполнении данной работы, напротив, свидетельствуют о достаточно высокой устойчивости данных интермедиатов в матрицах макроциклических комплексов при более высоких температурах [181, 187]. В частности, постепенное повышение температуры облученных комплексов *цис-син-цис*-ДЦГ18К6·Ca(NO₃)₂ и *цис-син-цис*-ДЦГ18К6·Ba(NO₃)₂ вплоть до ~150К и ~190К, соответственно, не привело к каким-либо существенным изменениям в спектрах ЭПР. Другими словами, дианионы NO_3^{2-} по-прежнему вносили основной вклад в общий состав парамагнитных продуктов радиолиза. Дальнейшее повышение температуры облученных образцов инициировало заметную гибель дианионов, которая сопровождалась необратимыми изменениями спектров ЭПР. Это выражалось в снижении интенсивностей крайних параллельных и перпендикулярных компонент сигнала NO_3^{2-} и постепенном возрастании интенсивности линий, показанных стрелками "В" в спектре, приведенном на рисунке 88 (на примере облученного комплекса 18К6·Ba(NO₃)₂). Та же тенденция наблюдалась в случае комплексов *цис-син-цис*-ДЦГ18К6·Sr(NO₃)₂ (рисунок

89). Исчезновение дианионов NO_3^{2-} , как иллюстрируется на рисунках 90–91, сопровождалось снижением общей концентрации парамагнитных центров. Сигнал, доминирующий в экспериментальных спектрах после гибели NO_3^{2-} , представлял собой уширенный триплет с наблюдаемым расщеплением линий примерно 2,0–2,3 мТл и g-фактором равным 2,003 (рисунок 88в). С качественной точки зрения он аналогичен сигналу, обнаруженному в комплексах, облученных до высоких поглощенных доз (см. рисунок 86в). Соответственно, представляется логичным его отнесение к радикалам $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$.

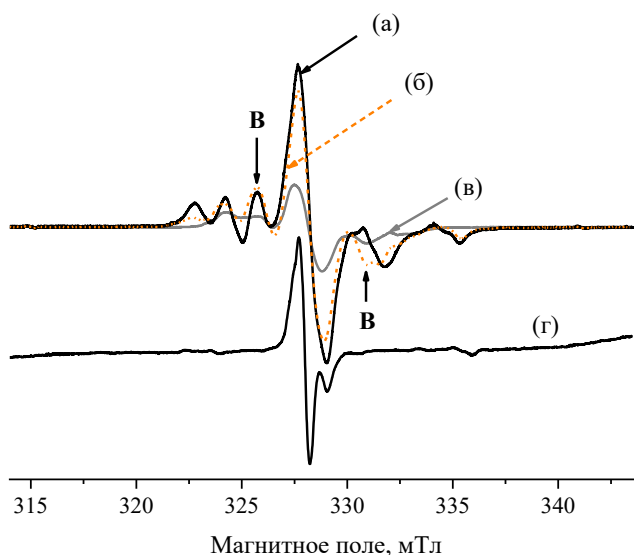


Рисунок 88 – Превращения спектров ЭПР комплекса $18\text{K}6 \cdot \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, облученного при 77 К и разогретого при 273 К: (а) исходный спектр, (б) после 110 с разогрева образца, (в) после 19 мин разогрева образца, (г) спектр $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ облученного при 77 К и разогретого при 298 К в течение 20 мин. Стрелки “В” показывают положение крайних компонент сигнала макроциклических $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ радикалов. Спектры были записаны при 77 К

Необратимое увеличение относительной интенсивности линий, приписываемых макроциклическим радикалам, наблюдаемое в спектрах ЭПР в ходе разогрева облученных комплексов $\text{KЭ} \cdot \text{Me}(\text{NO}_3)_2$ при 273 К, можно объяснить двумя вариантами протекания реакций на пост-радиационных стадиях. В первом варианте, дианионы NO_3^{2-} гибнут во вторичных реакциях, приводящих к образованию макроциклических радикалов. Другими словами, радикалы $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ образуются на пост-радиационной стадии. Во втором случае, радикалы $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ образовались непосредственно в момент облучения комплексов в реакциях с участием первичных продуктов радиолиза,

например при депротонировании макроциклических катион-радикалов, их сигнал присутствовал в исходных спектрах, зарегистрированных непосредственно после облучения комплексов, но не был идентифицирован, поскольку был "замаскирован" интенсивными линиями сигнала дианионов NO_3^{2-} .

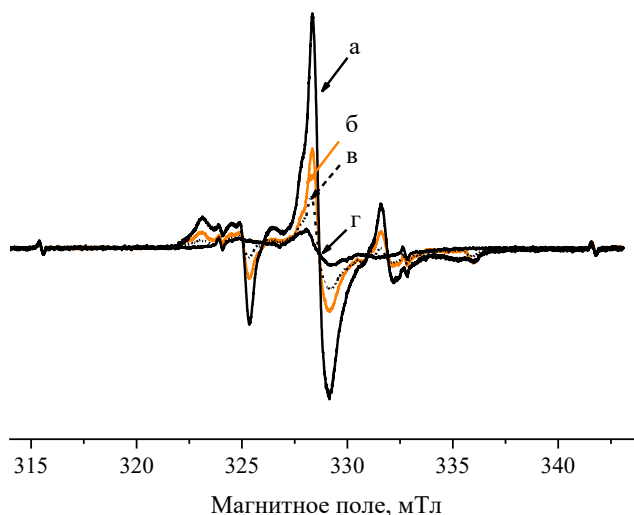


Рисунок 89 – Превращения спектров ЭПР комплекса *цис-син-цис*-ДЦГ18К6· $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, облученного при 77 К и разогретого при 273 К: (а) исходный спектр, зарегистрированный непосредственно после облучения, (б)–(г) спектры после пост-радиационного разогрева облученных образцов в течение 30 с (б), 65 с (в) и 8,5 мин (г). Спектры были записаны при 77 К

Характер кинетики гибели радикальных продуктов в комплексе *цис-син-цис*-ДЦГ18К6· $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ в результате его разогрева при 273 К (рисунок 91), в частности практически **двухкратный** рост концентрации макроциклических радикалов с увеличением времени разогрева облученных образцов в диапазоне от 0 с до 100 с, однозначно указывает на образование значительной доли макроциклических радикалов в пост-радиационных реакциях, инициируемых дианионом NO_3^{2-} . Такая же тенденция наблюдалась и при изучении пост-радиационных превращений других облученных комплексов – $18\text{K6}\cdot\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, *цис-син-цис*-ДЦГ18К6· $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и *цис-син-цис*-ДЦГ18К6· $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Возвращаясь к рисунку 91, представленные кинетические зависимости были получены следующим образом. С использованием процедуры, аналогичной проиллюстрированной на рисунке 86, были получены разностные спектры, соответствующие макроциклическим радикалам. Из площадей данных спектров было

определено, что содержание макроциклических радикалов в общем составе парамагнитных продуктов при поглощенной дозе 57 кГр, составляло ~15%. Соответственно, вклад сигнала дианионов в исходном спектре был равен 85%. Снижение относительной концентрации дианионов NO_3^{2-} ($\square$) при разогреве облученных образцов оценивали из изменения интенсивностей низкопольной и высокопольной параллельных компонент сигнала ЭПР NO_3^{2-} . Разница между общей концентрацией парамагнитных центров (Δ) и дианионов NO_3^{2-} дает концентрацию радикалов $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ ($\blacksquare$).

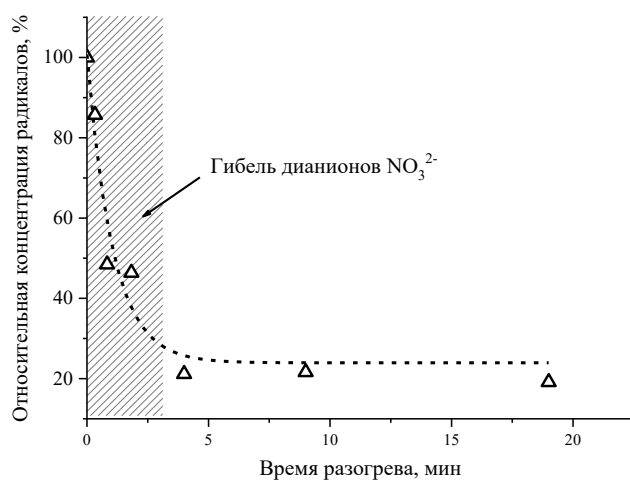


Рисунок 90 – Кинетика гибели радикалов в комплексе $18\text{K6}\cdot\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, облученном при 77 К и подвергнутом пост-радиационному разогреву при 273 К. Поглощенная доза составляла 87 кГр

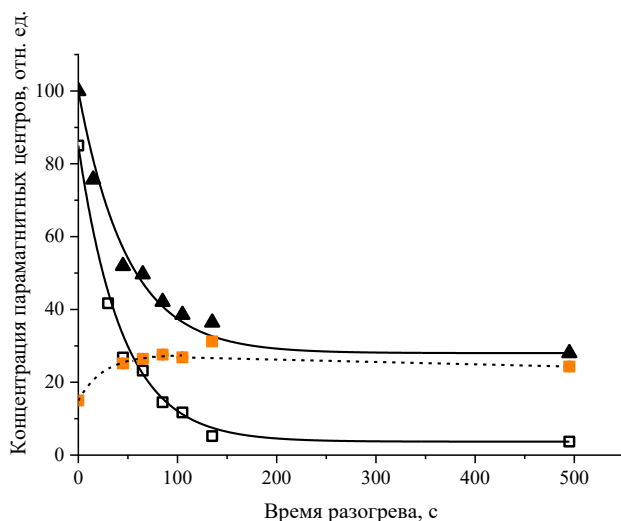
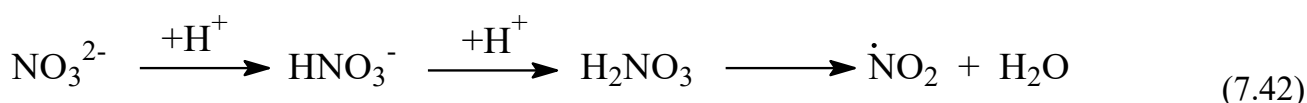


Рисунок 91 – Кинетика гибели радикалов в комплексе *цис-син-цис*-ДЦГ $18\text{K6}\cdot\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, облученном при 77 К до поглощенной дозы 57 кГр и подвергнутом разогреву при 273 К; $\blacktriangle$ – общая концентрация парамагнитных центров, $\square$ – концентрация дианионов NO_3^{2-} , $\blacksquare$ – концентрация макроциклических радикалов

Образование макроциклических радикалов $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ происходит в результате протекания следующей последовательности реакций. Инертные по отношению к "нейтральной" молекуле КЭ дианионы NO_3^{2-} взаимодействуют с соединениями, включающими в свой состав кислый протон (НВ), превращаясь в радикал NO_2 , который обладает высокой окисляющей способностью [115]. Варианты конверсии NO_3^{2-} в NO_2 посредством протонирования дианиона NO_3^{2-} (реакция 7.42) [256, 328, 329] или диссоциативного переноса O^{2-} (реакция 7.43) [330] были подробно рассмотрены в литературе ранее. Радикалы NO_2 отрывают Н-атом от полиэфирного кольца, давая макроциклические $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ радикалы (реакция 7.44).



Функцию протонсодержащих соединений НВ в реакциях 7.42 или 7.43, протекающих с участием дианиона, способны выполнить макроциклические катионы RNH_2^+ , образовавшиеся в реакции 7.37, или молекулы воды, присутствующие в виде примеси или в кристаллогидратной форме.

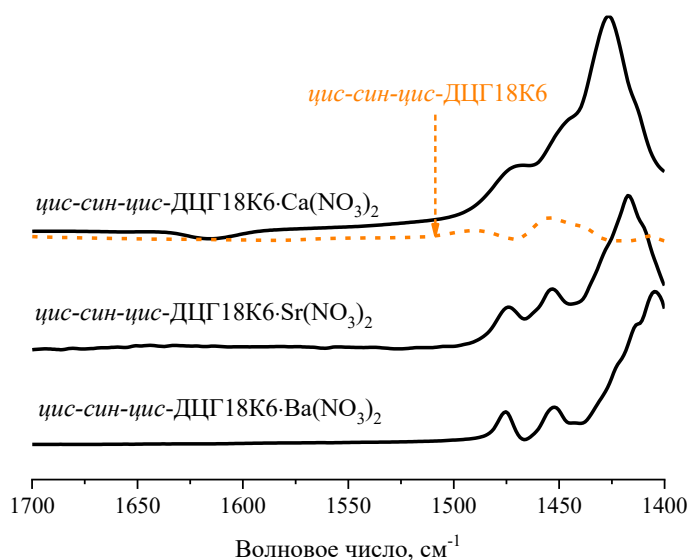


Рисунок 92 – ИК-спектры *цис-син-цис*-ДЦГ18К6 (пунктирная линия) и его комплексов с нитратами ЩЗМ в области деформационных ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$) колебаний молекулы воды

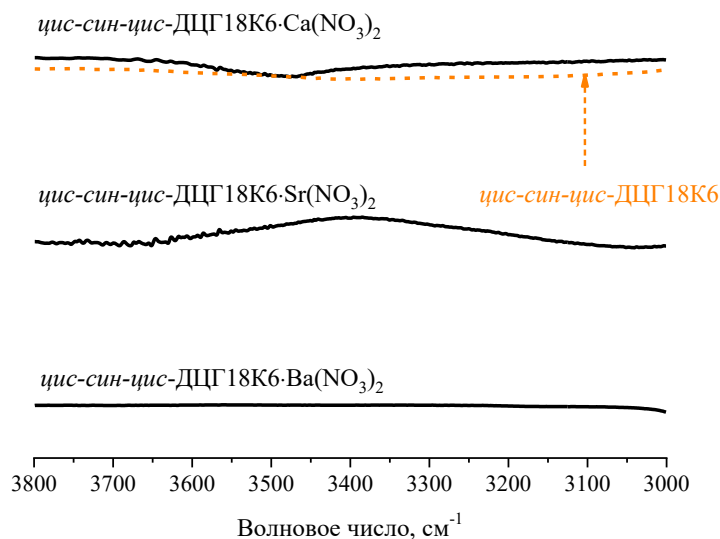


Рисунок 93 – ИК-спектры *цис-син-цис*-ДЦГ18К6 (пунктирная линия) и его комплексов с нитратами ЩЗМ в области валентных (3400-3700 см⁻¹) колебаний молекулы воды

Анализ ИК-спектров (рисунки 92 и 93) комплексов КЭ·Me(NO₃)₂ показал, что п. п. с максимумами в областях валентных колебаний О–Н связи и деформационных колебаний Н–О–Н (колебательные частоты 3400-3700 см⁻¹ и ~1600 см⁻¹, соответственно) отсутствуют. Это позволяет утверждать, что синтезированные соединения, по существу, не содержат воду. Поэтому, основным каналом конверсии NO₃²⁻ в NO₂ является взаимодействие дианиона с макроциклическим катионом.

Таким образом:

- NO₃⁻ анионы обеспечивают эффективную защиту макроцикла от разрыва цикла на ранних стадиях радиолиза комплексов КЭ·Me(NO₃)₂. Это обусловлено существенной разницей в потенциалах ионизации макроциклического и анионного компонентов, которая ведет к переносу “дырки” от КЭ⁺• на анион NO₃⁻. Убедительным свидетельством реализации данного канала превращений является отсутствие в составе радикальных продуктов ациклических –•CH–C(H)=O радикалов, образующихся из первичных макроциклических катион-радикалов при радиолизе «свободных» 18К6 и стереоизомеров ДЦГ18К6 с относительно высокими радиационно-химическими выходами – при прямом

действии ИИ на эти КЭ доля ациклических продуктов составляет 30-50% от общего количества парамагнитных продуктов;

- электроны, возникающие при ионизации макроцикла и NO_3^- , эффективно захватываются нитрат-анионом, что в результате дает дианионы NO_3^{2-} . Данный процесс приводит к доминирующему вкладу NO_3^{2-} в общий состав парамагнитных продуктов радиолиза, образующихся при поглощенных дозах менее 40 кГр, при этом доля макроциклических радикалов $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ весьма незначительна. Другими словами, радиационно-химическая деструкция комплекса в указанных экспериментальных условиях локализуется на анионном компоненте, который выполняет функцию «жертвенной» защиты;

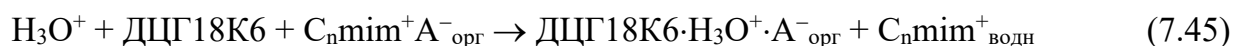
- дальнейшее увеличение поглощенной дозы (>40 кГр) приводит к снижению защитного эффекта аниона и увеличению концентрации макроциклических радикалов в облучаемых образцах, что обусловлено взаимодействием вторичных электронов с накапливающимися в процессе радиолиза комплекса макроциклическими катионами RH_2^+ ;

- дополнительный канал образования радикалов $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ протекает на пост-радиационных стадиях радиолиза, инициируемых при разогреве облученных образцов. Он обусловлен взаимодействием дианионов NO_3^{2-} с макроциклическими катионами RH_2^+ . Продуктом данного взаимодействия является NO_2 , который, на последующих стадиях процесса, отрывает атом водорода от метиленовых групп полиэфирного кольца КЭ.

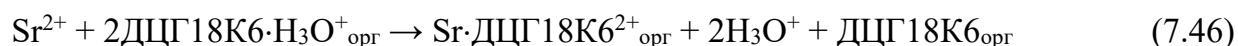
7.4 Особенности радиационно-химических превращений комплекса цис-анти-цис-ДЦГ18К6· $\text{H}_3\text{O}^+\cdot\text{BF}_4^-$

При тестировании селективности и экстракционной способности макроциклических систем, предназначенных для извлечения стронция (или при исследовании механизма процесса), краун-содержащую органическую фазу предварительно уравнивают азотнокислым водным раствором [331]. Фундаментальная значимость процесса насыщения экстрагента азотной кислотой в общем механизме экстракции Sr^{2+} была показана в работах [257] и [332] на примерах растворов ДЦГ18К6 в 1-октаноле и перфторпентане. Она связана с участием нитрат-анионов в комплексообразовании с катионами стронция, а также со способностью HNO_3

образовывать аддукты с макроциклическим лигандом, что приводит к усложнению механизма процесса экстракции. В общем, растворители, в зависимости от их способности «взаимодействовать» с HNO_3 , можно разделить на следующие группы. В первой находятся алканы, характеризующиеся низкой экстракционной способностью по отношению к азотной кислоте. В частности, было показано, что растворы КЭ в додекане не извлекают HNO_3 при ее содержании в водной фазе в диапазоне от 1 до 2 М [333]. Вследствие этого экстракция Sr^{2+} макроциклическими полиэфирами в чистые алканы из таких растворов практически отсутствует [125]. В свою очередь растворители, способные извлекать HNO_3 , различаются с точки зрения химического состава образующегося аддукта «макроцикл/кислота». В традиционных, молекулярных соединениях, таких как октанол [257] и дихлорэтан [8], которые можно отнести ко второй группе, при контакте с азотнокислой водной фазой образуются макроциклические соединения состава 1:1, включающие недиссоциированную форму кислоты $[\text{ДЦГ18К6} \cdot \text{HNO}_3]$. В этом случае увеличение содержания HNO_3 в органической фазе будет способствовать извлечению катиона стронция из водного раствора за счет улучшения условий его сольватации. Альтернативно, в ионных жидкостях, составляющих третью группу, было обнаружено образование протонированного макроциклического комплекса $[\text{ДЦГ18К6} \cdot \text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{A}^-]$ [53]. Природа аниона A^- в данном соединении зависит от степени гидрофильности **катиона ионной жидкости** C_nmim^+ (или длины углеродной цепи заместителя) – чем выше его растворимость в воде, тем больше вероятность экстракции комплекса с H_3O^+ в органическую фазу по катионообменному механизму [53]:



При этом сохраняется общая электронейтральность системы за счет переноса катиона ИЖ в водную фазу, при этом положительный заряд гидроксония в комплексе будет компенсироваться отрицательным зарядом аниона, ранее входившим в состав ИЖ. На последующих стадиях экстракционного процесса ион H_3O^+ , координированный в полости макроцикла, замещается катионом стронция [331].

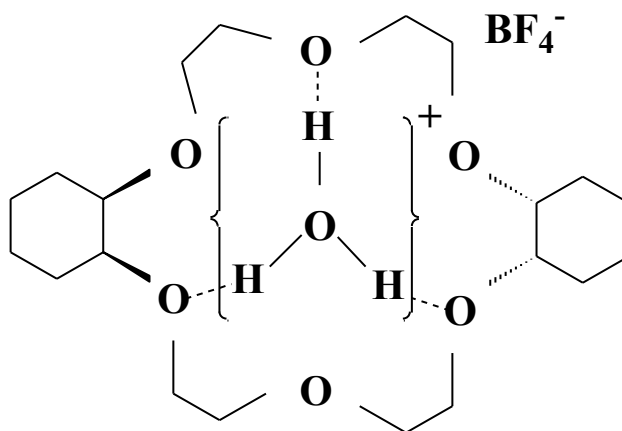


В последние годы было показано, что количественное образование протонированных макроциклических комплексов не является исключительной

особенностью экстракции стронция растворами КЭ в ионных жидкостях. Так, оказалось, что экстракция перренат- (ReO_4^-) и пертехнетат- (TcO_4^-) анионов, а также уранил-ионов UO_2^{2+} растворами ДЦГ18К6 в молекулярных растворителях, в частности, в CHCl_3 [334] и смеси изодециловый спирт/н-додекан [335], протекает через образование протонированной формы макроцикла. Таким образом, комплекс $[\text{ДЦГ18К6} \cdot \text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{A}^-]$ может быть значимым, а в ряде случаев доминирующим, макроциклическим компонентом [54, 115] органической фазы при ее контакте с азотнокислыми водными растворами. Под действием ИИ на такие системы радиолizu подвергается не «свободный» ДЦГ18К6, а *протонированный* комплекс $\text{ДЦГ18К6} \cdot \text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{A}^-$, в котором, в зависимости от состава водной и органической фаз, A^- может представлять собой NO_3^- , MeO_4^- (где Me представляет собой Re^{7+} или Tc^{7+}) или анион ионной жидкости [54]. Трехкомпонентная природа $\text{ДЦГ18К6} \cdot \text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{A}^-$ должна привести к существенно более сложному механизму радиационно-химических превращений макроцикла по сравнению со «свободным» ДЦГ18К6. Тем не менее, радиационная стойкость протонированных макроциклических комплексов до настоящего времени, по сути, не исследовалась. По данной причине, использование экспериментальных результатов [132, 147], полученных без учета присутствия комплексов гидроксония в облучаемой системе, для оценки и прогнозирования радиационной стойкости макроциклических экстрагентов в реальных условиях их использования не является достаточно корректным.

Исходя из вышесказанного, в ходе выполнения настоящей диссертационной работы был синтезирован комплекс *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6· $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{BF}_4^-$ и исследован механизм его радиолizu [200]. Это соединение моделирует состав макроциклического компонента, образующегося в органической фазе на основе раствора ДЦГ18К6 в ионной жидкости $\text{C}_{10}\text{mim}^+ \cdot \text{BF}_4^-$ при ее предварительном насыщении азотнокислым водным раствором. Несмотря на то, что с практической точки зрения ИЖ, включающие в свой состав BF_4^- , не являются предпочтительными вследствие его гидрофильности и вымывания в водную фазу в ходе экстракции, такой анион удобен для получения, выделения и характеристики стабильного макроциклического комплекса, на примере которого можно проанализировать особенности радиационно-химических превращений

протонированного ДЦГ18К6. Структурная формула *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6·H₃O⁺·BF₄⁻ приведена ниже.



Цис-анти-цис-ДЦГ18К6·H₃O⁺·BF₄⁻

При интерпретации зарегистрированных спектров ЭПР радикальных продуктов радиолиза протонированной формы ДЦГ18К6 был использован описанный выше методический подход, основанный на селективном «отжиге» части интермедиатов при пост-радиационном разогреве образцов. Так, в *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6·H₃O·BF₄, облученном при 77 К, методом ЭПР спектроскопии было обнаружено образование С-центрированных радикалов [200]: –O– $\dot{\text{C}}\text{H}$ –CH₂–, – $\dot{\text{C}}\text{H}$ –C(H)=O и – $\dot{\text{C}}(\text{C}_6\text{H}_9)$ – (рисунок 94). Макроциклические радикалы и – $\dot{\text{C}}(\text{C}_6\text{H}_9)$ – доминируют в составе продуктов радиолиза непосредственно после облучения при 77 К, и при увеличении температуры образца до 297 К они достаточно быстро исчезают во вторичных реакциях (рисунок 95, кривая 4). При временах разогрева превышающих 250 мин (T_{разогр} = 297 К) в спектре ЭПР доминируют ациклические – $\dot{\text{C}}\text{H}$ –C(H)=O радикалы (рисунок 1, черный пунктир), а кинетика гибели радикалов постепенно выходит на участок «плато».

С-центрированные радикалы, идентифицированные в продуктах низкотемпературного радиолиза протонированного ДЦГ18К6, образуются в радиационно-химических реакциях 7.48-7.50, инициируемых ионизацией макроцикла и аниона BF₄⁻ (см. реакции 5.2, 5.4, 5.4' и 5.4'' на стр. 173 и 7.47):



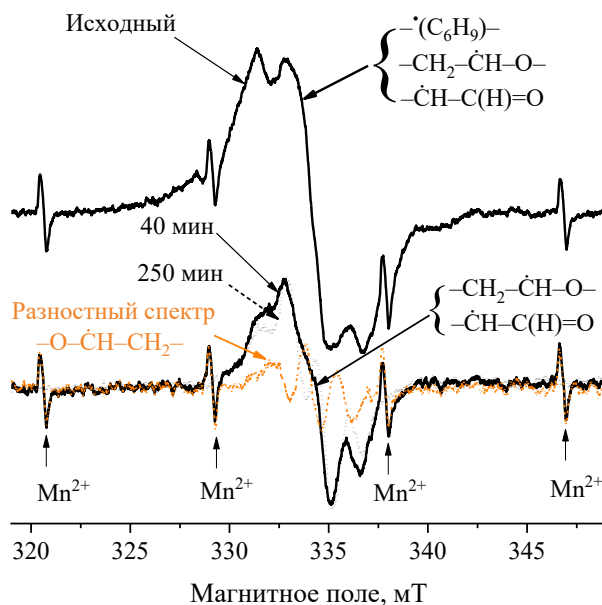
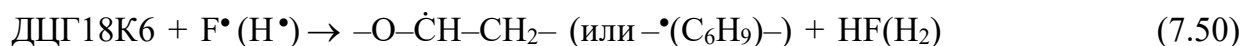


Рисунок 94 – Спектры ЭПР комплекса *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6·H₃O⁺·BF₄[−], облученного при 77 К и подвергнутого пост-радиационному разогреву при 297 К [200]. Времена разогрева указаны на рисунке. Разностный спектр (оранжевая линия) соответствует сигналу макроциклических $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{O}-$ радикалов. Все спектры были измерены при 77 К. Стрелками «Mn²⁺» показаны положения линий стандарта Mn²⁺

Следует отметить, что, несмотря на *качественно* сходный состав радикальных центров, стабилизированных в свободном *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6 и *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6·H₃O⁺·BF₄[−] непосредственно после облучения (рисунки 24 и 94), с *количественной* точки зрения для двух данных соединений наблюдаются существенные отличия [200]. Прежде всего, радиационно-химический выход радикалов в протонированном комплексе заметно выше [200]. Принимая во внимание электронную долю макроцикла в *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6·H₃O⁺·BF₄[−] ($\epsilon_{\text{кз}}=0,797$) и достаточно высокую радиационную стойкость аниона [281], в соответствии с правилом «радиационно-химической аддитивности» [90] следовало бы ожидать более высокий выход радикалов в случае свободного КЭ: $G_{\text{Скомплекс}} < G_{\text{СКЭ}}$, где G_{Σ} представляет собой суммарный выход продуктов радиолиза. Вместе с тем, кинетика накопления радикалов демонстрирует иную тенденцию (рисунок 95, зависимости 1 и 2). Из тангенсов углов наклона

соответствующих прямых следует: $G_{\Sigma}(\text{ДЦГ18К6} \cdot \text{Н}_3\text{О} \cdot \text{BF}_4) \approx 1,7G_{\Sigma}(\text{ДЦГ18К6})$. Это является принципиальным моментом, который указывает на существование дополнительного канала образования радикалов (или деструкции макроцикла) в комплексе, не протекающего при радиолизе «свободного» ДЦГ18К6. Он связан со способностью $\text{Н}_3\text{О}^+$ катиона эффективно акцептировать вторичные электроны, образующиеся при ионизации как макроцикла, так и тетрафторборат-аниона (реакции 5.2 и 7.47), с последующим элиминированием атомарного водорода (реакция 7.51), который далее взаимодействует с ДЦГ18К6 (реакция 7.50):



Существование такого канала превращений, обусловленного насыщением органической фазы азотной кислотой, при *тестировании радиационной стойкости* краун-содержащих экстрагентов ранее во внимание не принималось, хотя Шкроб с соавторами [115] предположили возможность протонирования макроцикла при взаимодействии с кислотными продуктами радиолиза галогенсодержащих растворителей, что приведет к его повышенной радиационно-химической деструкции.

Вторая особенность радиолиза комплекса *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6· $\text{Н}_3\text{О}^+ \cdot \text{BF}_4^-$ следует из анализа кинетики гибели радикалов, вызванной пост-радиационным разогревом образцов (рисунок 95). Как уже было отмечено выше, резкое снижение концентрации парамагнитных центров при разогреве в интервале от 0 до 20 мин связано с исчезновением циклогексильных и макроциклических радикалов в реакциях рекомбинации (комбинации) и диспропорционирования. При этом концентрация продуктов разрыва макроцикла в анализируемых образцах оставалась постоянной. При увеличении времени разогрева образцов (>40 мин) кинетические кривые гибели радикальных продуктов (кривые 3 и 4 на рисунке 95) выходили на участок «плато», который соответствовал содержанию ациклических радикалов $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$ в свободном ДЦГ18К6 и протонированном краун-эфире (с остаточным количеством $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ радикалов). Оказалось, что при радиолизе *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6· $\text{Н}_3\text{О}^+ \cdot \text{BF}_4^-$ доля радикалов разрыва полиэфирного кольца в общем составе продуктов радиолиза заметно ниже, чем в случае свободного ДЦГ18К6.

Существенно более низкий, по сравнению с ДЦГ18К6, вклад процессов разрыва полиэфирного кольца, протекающих на ранних стадиях радиолиза (реакции 5.2, 5.4' и 5.4''), в общий механизм радиационно-химических превращений протонированного макроцикла связан с передачей положительного заряда с катион-радикала ДЦГ18К6⁺• на BF₄⁻ (реакция 7.52), обусловленной разницей в потенциалах ионизации ДЦГ18К6 (9,45 эВ [146]) и BF₄⁻ (7,3 эВ [256]):



Образующийся BF₄[•] диссоциирует в реакции 7.48 на BF₃ и атомарный F[•], который взаимодействует с нейтральным ДЦГ18К6, давая дополнительное количество макроциклических –O– $\dot{\text{C}}\text{H}$ –CH₂– радикалов (реакция 7.50).

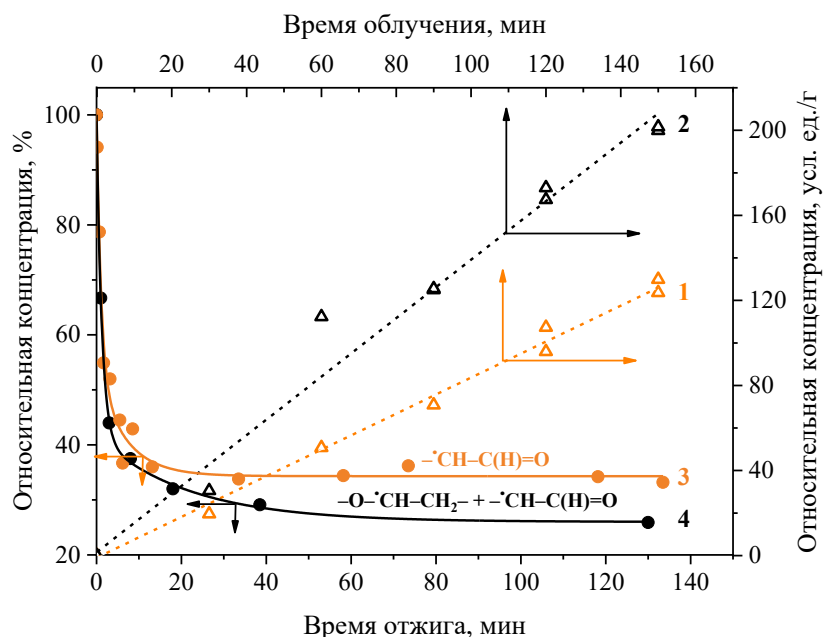


Рисунок 95 – Кинетика накопления и гибели радикалов в свободном *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6 (оранжевые зависимости) и комплексе *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6·Н₃О⁺·BF₄⁻ (черные зависимости). Зависимости 1 и 2 показывают кинетику накопления, а кривые 3 и 4 – кинетику гибели радикалов в ДЦГ18К6 и его протонированной форме, соответственно. Образцы были облучены при 77 К до поглощенной дозы 80 кГр. Разогрев проводили при 313 К (ДЦГ18К6) и 297 К (*цис-анти-цис*-ДЦГ18К6·Н₃О⁺·BF₄⁻)

Исходя из изложенного выше, основные каналы радиационно-химических превращений комплекса *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6 с тетрафторборатом гидроксония можно описать схемой 11:

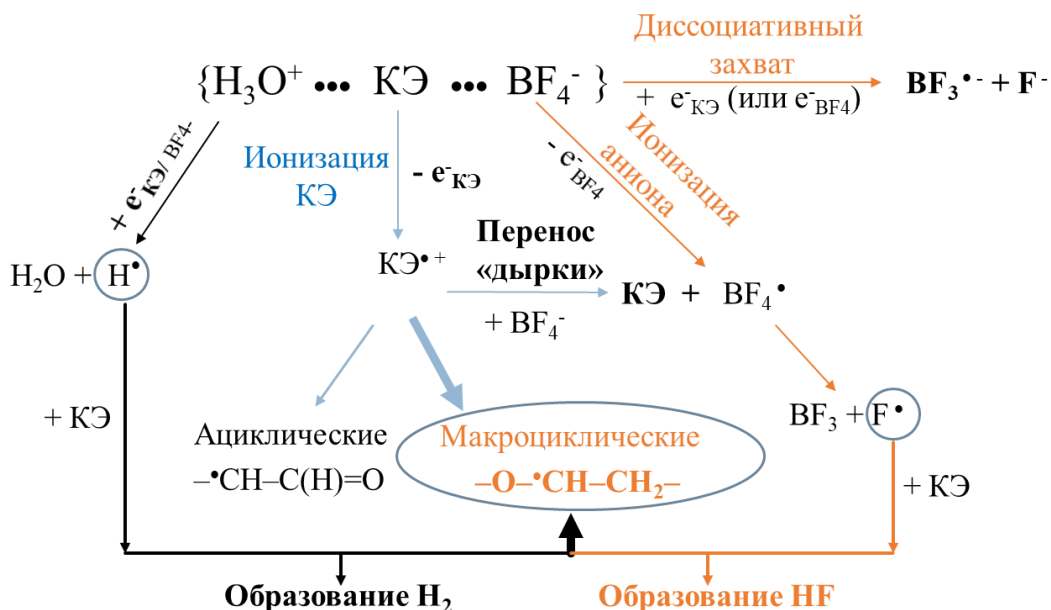


Схема 11 – Радиационно-химические превращения протонированного комплекса $[H_3O^+ \cdot ДЦГ18K6 \cdot BF_4^-]$

Таким образом, комплекс *цис-анти-цис*-ДЦГ18K6·H₃O·BF₄, моделирующий протонированный макроциклический компонент экстракционной системы ДЦГ18K6/C_nmim⁺·BF₄⁻, показал существенные отличия от свободного лиганда с радиационно-химической точки зрения [200]:

- во-первых, обнаружено почти двухкратное увеличение суммарного выхода радикалов G_{ΣR} по сравнению с радиолизом ДЦГ18K6. Это обусловлено способностью H₃O⁺ эффективно захватывать вторичные электроны с элиминированием атомарного водорода, что, в конечном счете, ведет к увеличению выходов $-O - \cdot CH - CH_2 -$ и молекулярного H₂;
- во-вторых, снижение относительного выхода ациклических $- \cdot CH - C(H) = O$ радикалов свидетельствует о реализации защиты макроцикла от разрыва посредством переноса заряда с первичного макроциклического катион-радикала на анион;
- в-третьих, радиационно-химические процессы, инициируемые в результате прямого и косвенного действия ИИ на тетрафторборат-анион, будут приводить к накоплению HF и его последующему взаимодействию с ДЦГ18K6, что, в итоге, приведет к снижению комплексообразующей/экстракционной способности лиганда по отношению к Sr²⁺.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Многокомпонентность экстрагентов на основе краун-эфиров обуславливает специфические особенности механизма их радиолиза. С радиационно-химической точки зрения макроциклический лиганд, в зависимости от стадии процесса экстракции стронция, находится, по меньшей мере, в трех существенно отличающихся друг от друга формах. Исходный экстрагент фактически представляет собой раствор «свободного», не связанного в комплекс краун-эфира в органическом растворителе. Это - двухкомпонентная система, при радиолизе которой, в идеальном случае, при равенстве потенциалов ионизации макроциклического лиганда и растворителя, перенос поглощенной энергии отсутствует. При этом должно выполняться правило «радиационно-химической аддитивности», в соответствии с которым, растворитель и макроциклический лиганд поглощают энергию ИИ пропорционально своим электронным долям и их радиационно-химические превращения протекают независимо друг от друга. При таком варианте, из известных значений радиационно-химического выхода продуктов радиолиза и электронной доли краун-эфира в облучаемой системе можно было бы количественно оценить выход его деструкции. В действительности механизм радиационно-химических превращений системы краун-эфир/растворитель существенно сложнее. Отклонение ее поведения от ожидаемого в соответствии с правилом «аддитивности» обусловлено следующими причинами:

- разницей в потенциалах ионизации растворителя ($\text{ПИ}_{\text{раств}}$) и лиганда ($\text{ПИ}_{\text{КЭ}}$), приводящей к переносу энергии между данными компонентами на ранних стадиях радиолиза, причем может наблюдаться как усиленная деструкция растворенного лиганда (когда $\text{ПИ}_{\text{раств}} > \text{ПИ}_{\text{КЭ}}$), так и растворителя (если $\text{ПИ}_{\text{раств}} < \text{ПИ}_{\text{КЭ}}$);
- взаимодействием промежуточных продуктов радиолиза растворителя с макроциклом на «радикальной» стадии процесса, инициирующим дополнительные каналы разрушения лиганда.

Вклад данных факторов в механизм радиолиза систем краун-эфир/растворитель был проиллюстрирован в настоящей работе на примере радиолиза замороженных растворов ДЦГ18К6 в воде и ДтБЦГ18К6 в 1-октаноле.

При облучении замороженных водных растворов ДЦГ18К6 в качестве основных промежуточных продуктов радиационно-химических превращений краун-эфира были идентифицированы макроциклические $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ радикалы, а содержание радикалов разрыва кольца в продуктах радиолиза оказалось ниже предела обнаружения ЭПР спектроскопией. Это свидетельствует о доминировании процессов, инициируемых косвенным действием ИИ на макроцикл. Действительно, электронная доля ДЦГ18К6 в исследованных системах незначительна (в диапазоне от 0,02 до 0,1), и основная часть ИИ поглощается водой. Первичные катион-радикалы $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+}$ вступают в ион-молекулярную реакцию с нейтральной молекулой воды или макроциклом с образованием ОН радикалов, которые инициируют радиационно-химическую деструкцию растворенного лиганда на химических стадиях радиолиза и, в итоге, приводят к сверхаддитивному накоплению $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ радикалов.

Вклад вторичных радикальных реакций, обусловленных реакционной способностью промежуточных продуктов радиолиза растворителя по отношению к макроциклическому лиганду, в механизм его радиационно-химических превращений рассмотрен на примере растворов ДтБЦГ18К6 в 1-октаноле. Для данной системы потенциалы ионизации двух компонентов, растворителя и КЭ, примерно одинаковы (9,8 эВ и 9,45 эВ, соответственно), и нет оснований ожидать переноса энергии ИИ между октанолом и ДтБЦГ18К6 на ранних стадиях процесса. В согласии с этим, выход разрыва полиэфирного кольца, протекающего в результате исключительно прямого действия излучения на макроциклический компонент данной системы, соответствует рассчитанному по правилу аддитивности. Вместе с тем, на стадии вторичных радикальных реакций было обнаружено взаимодействие промежуточных продуктов радиолиза растворителя, алкильных радикалов "серединного" типа $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$, с нейтральной молекулой ДтБЦГ18К6, приводящее к неаддитивному, дополнительному образованию макроциклических $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ радикалов. Таким образом, несмотря на равенство ПИ октанола и КЭ и отсутствие переноса поглощенной энергии на ранних стадиях радиолиза, на последующих стадиях макроциклический лиганд подвергается повышенной радиационно-химической деструкции вследствие процессов, вызванных косвенным действием ИИ.

В реальных условиях использования сам макроциклический компонент стронций-селективного экстрагента представляет собой многокомпонентную систему. Так, уравнивание краун-содержащей органической фазы азотнокислым водным раствором на предварительном этапе приводит к образованию аддуктов макроцикла с HNO_3 . При использовании в качестве растворителя ионной жидкости с относительно гидрофильным катионом, таким как $\text{C}_{nm}^{\text{mim}+}$, где $n=4-6$, в органической фазе образуется протонированная форма $\text{КЭ} \cdot \text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{A}^-$. В результате воздействию ИИ подвергается макроциклическая система, все три компонента которой, лиганд, катион (H_3O^+) и анион (A^-), участвуют в радиационно-химических превращениях. Она имеет ряд существенных особенностей механизма радиолиза по сравнению со свободным ДЦГ18К6 и макроциклическими комплексами с солями стронция. Данные особенности, проиллюстрированные на примере комплекса *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6 с тетрафторборатом гидроксония, заключались в следующем:

- во-первых, при облучении протонированной формы был обнаружен почти двухкратный рост суммарного выхода радикалов $G_{\Sigma\text{Р}}$ по сравнению с радиолизом ДЦГ18К6. Это обусловлено способностью катиона гидроксония эффективно акцептировать вторичные электроны с образованием воды и атомарного водорода. На радикальных стадиях радиолиза Н-атомы взаимодействуют с нейтральным макроциклом, давая макроциклические радикалы. Поскольку источником вторичных электронов помимо макроцикла является тетрафторборат-анион, данный канал ведет к сверхаддитивному образованию макроциклических радикальных продуктов. При использовании для переработки РАО экстрагентов на основе растворов ДЦГ18К6 в ИЖ следует ожидать, что данный канал будет играть еще более существенную роль за счет взаимодействия H_3O^+ с вторичными электронами, образовавшимися при ионизации растворителя;

- во-вторых, доля радикальных продуктов разрыва макроцикла в комплексе *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6· $\text{H}_3\text{O} \cdot \text{BF}_4$ оказалась ниже ожидаемой, исходя из электронной доли ДЦГ18К6. Это свидетельствует о защите макроцикла тетрафторборат-анионом на ранних стадиях радиолиза. Более низкий ПИ BF_4^- содействует переносу положительного заряда с первичного макроциклического катион-радикала на анион и подавлению разрыва макроцикла в процессах, инициированных прямым действием ИИ. Таким образом,

специфика радиолиза комплекса *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6·Н₃О·ВF₄ заключается, с одной стороны, в росте содержания радикалов $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ в общем составе продуктов радиолиза, а с другой стороны – в снижении относительного выхода разрыва полиэфирного кольца.

На последующих стадиях экстракционного процесса в органической фазе протекает замещение иона гидроксония в полости макроциклического лиганда катионом стронция. Образующийся в результате комплекс $\text{КЭ} \cdot \text{SrA}_2$ представляет собой трехкомпонентную систему, два компонента которой, макроцикл и анион, участвуют в радиационно-химических реакциях. Механизм радиолиза и радиационная стойкость таких соединений определяются влиянием следующих факторов: потенциала ионизации аниона, его электронной доли, реакционной способности промежуточных и конечных продуктов деструкции A^- по отношению к макроциклу, и конформации лиганда. Общей тенденцией при радиолизе комплексов $\text{КЭ} \cdot \text{SrA}_2$ является защита макроцикла анионом, обусловленная разницей в их ПИ, которая может составлять примерно от 2 до 6 эВ в зависимости от природы аниона, и, соответственно, переносом «дырки» с первичного макроциклического катион-радикала на A^- . Такая защита снижает выход продуктов разрыва полиэфирного кольца на ранних стадиях радиолиза $\text{КЭ} \cdot \text{SrA}_2$. С другой стороны, на примере комплексов ДЦГ18К6 с нитратными, бис(трифторметил)сульфонилимидными и галогенсодержащими солями стронция и других ЦЗМ была показано влияние реакционной способности промежуточных продуктов радиолиза аниона на механизм последующих превращений макроциклического лиганда на стадиях вторичных радикальных реакций.

Тип аниона, компенсирующего положительный заряд Sr^{2+} в составе экстрагируемого органическую фазу $\text{КЭ} \cdot \text{SrA}_2$, зависит от механизма экстракции металла, который, в свою очередь, определяется природой растворителя. При использовании молекулярных растворителей, таких как алканы, алифатические спирты, хлороформ и фторированные соединения, или ионных жидкостей, включающих гидрофобный катион, например C_8mim^+ , экстракция Sr^{2+} из азотнокислых водных растворов протекает в виде переноса нейтрального комплекса $\text{КЭ} \cdot \text{Sr}^{2+} \cdot (\text{A}^-)_2$, в составе которого противоионом является NO_3^- . Особенности механизма радиолиза нитратных комплексов были рассмотрены на примере $18\text{K6} \cdot \text{Me}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{ДЦГ18К6} \cdot \text{Me}(\text{NO}_3)_2$. Оказалось, что при

поглощенных дозах <40 кГр радиационно-химическим превращениям, в основном, подвергается анионный компонент. Ключевыми промежуточными продуктами радиолиза являются N-центрированные дианионы NO_3^{2-} , образующиеся при акцептировании вторичных электронов нитрат-анионом. Очень низкое содержание C-центрированных радикалов в облученных нитратных комплексах связано с эффективными переносом положительного заряда с макроциклического компонента на нитрат-анион на ранних стадиях процесса вследствие разницы в величинах соответствующих потенциалов ионизации. Дианионы NO_3^{2-} инертны по отношению к КЭ, что обеспечивает радиационную стойкость лиганда на стадиях вторичных радикальных реакций. Это важный результат с практической точки зрения.

Иная ситуация наблюдается при использовании растворов макроциклов в ИЖ с гидрофильным катионом, таким как C_nmim^+ , где $n=4-6$. В этом случае экстракция катионов стронция из водной фазы в органическую происходит по катионообменному механизму, сопровождается переносом C_nmim^+ в водную фазу, а положительный заряд комплексного макроциклического катиона $[\text{КЭ} \cdot \text{Sr}]^{2+}$, накапливающегося в органической фазе, компенсируется отрицательным зарядом аниона, входившим в состав ионной жидкости. Специфические особенности радиолиза таких макроциклических соединений были рассмотрены на примере комплексов 18К6 с фторсодержащими солями ЦЗМ ($18\text{K6} \cdot \text{Sr}(\text{XF}_n)_2$). С точки зрения механизма радиационно-химической деструкции такие соединения фундаментально отличаются от нитратных комплексов. Основными промежуточными продуктами радиолиза $18\text{K6} \cdot \text{Sr}(\text{XF}_n)_2$ являются C-центрированные радикалы, причем относительное содержание ациклических соединений в общем составе продуктов, зарегистрированных при низкой температуре непосредственно после облучения, существенно меньше, чем в «свободном» 18К6. Причина заключается в переносе положительного заряда («дырки») от первичного макроциклического катион-радикала $\text{КЭ}^{+\bullet}$ на анион комплекса вследствие его более низкого потенциала ионизации. В результате на ранних стадиях радиолиза $18\text{K6} \cdot \text{Sr}(\text{XF}_n)_2$ реализуется «жертвенная» защита макроцикла анионом и снижается относительный радиационно-химический выход разрыва полиэфирного кольца. На последующих стадиях процесса промежуточные продукты деструкции аниона, в частности атомарный галоген, взаимодействуют с 18К6 с образованием макроциклических радикалов и галогеноводородных кислот. Следует

отметить, что в равной степени важным для оценки радиационной стойкости таких макроциклических комплексов и, соответственно, краун-содержащих экстрагентов является анализ последствий диссоциативного захвата вторичных электронов тетрафторборатными или гексафторфосфатными анионами. Реализация данного канала в жидкофазных системах будет приводить к накоплению фторид-анионов, взаимодействие которых с катионами Sr^{2+} в водной фазе может привести к выпадению осадка плохо растворимого SrF_2 . Эту реакцию следует учитывать при рассмотрении радиолиза насыщенных катионами стронция растворов макроциклических полиэфиров в ИЖ с фторсодержащими анионами. Дополнительные каналы деградации функциональных характеристик краун-содержащего экстрагента в ИЖ состава $\text{C}_n\text{mim}^+ \cdot \text{XF}_n^-$ связаны с реакционной способностью атомарного фтора, образующегося при распаде $\text{XF}_n^\bullet$ – продукта ионизации аниона XF_n^- и его реакции с первичным макроциклическим катион-радикалом. С одной стороны, взаимодействие атомов F с полиэфирным кольцом или, в случае ДЦГ18К6, циклогексильной группой приводит к образованию фтористоводородной кислоты, способной протонировать макроцикл и тем самым конкурировать с катионом стронция при комплексообразовании. Снижение экстракционной способности системы вследствие протонирования макроцикла обратимо. Коэффициент распределения стронция можно восстановить обработкой подвергнутого облучению экстрагента щелочным раствором или водой. С другой стороны, образование макроциклических $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ радикалов при взаимодействии КЭ с атомарным фтором и их последующие реакции, в частности, с продуктами радиолиза растворителя приводят к необратимым изменениям – накоплению конечных, стабильных продуктов радиолиза краун-эфиров, которые могут обладать худшей экстракционной способностью и селективностью связывания катионов стронция. Идентификация структуры таких соединений и разработка методик их удаления из облученных макроциклических экстрагентов является отдельной, актуальной радиоаналитической задачей, требующей проведения систематических исследований в данном направлении.

«Смешанная» модель деструкции, при которой в составе промежуточных продуктов радиолиза обнаружены радикалы, образовавшиеся как из макроцикла, так и из аниона, наблюдается при радиолизе комплексов 18К6 и ДЦГ18К6 с бис(трифторметилсульфонил)имидами ЦЗМ. Комплексы такого состава накапливаются

в органической фазе при катионообменном механизме экстракции Sr^{2+} , когда в качестве растворителя используют ионную жидкость $\text{C}_n\text{mim}^+ \text{NTf}_2^-$ с числом атомов углерода в алкильном заместителе катиона имидазолия $n < 6$. Доминирующими продуктами радиолиза соединений состава $\text{КЭ} \cdot \text{Sr}(\text{NTf}_2)_2$ непосредственно после облучения являются радикалы сульфониламидного типа $\cdot\text{NTf}_2$ и $-\text{O}-\cdot\text{CH}-\text{CH}_2-$, образовавшиеся из аниона и макроцикла, соответственно. Радикалы разрыва полиэфирного кольца $-\cdot\text{CH}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$ обнаружены не были, что указывает на эффективность защиты макроцикла анионным компонентом в результате переноса положительного заряда с первичного катион-радикала $\text{КЭ}^{+\cdot}$ на NTf_2^- . Продукты радиолиза аниона взаимодействуют с нейтральной молекулой КЭ на стадиях радикальных реакций, давая "сверхаддитивное" количество $-\text{O}-\cdot\text{CH}-\text{CH}_2-$. В частности, $\cdot\text{NTf}_2$, образующиеся в результате прямого (ионизация аниона) и косвенного (перенос «дырки») действия ИИ, отрывают Н-атом от полиэфирного кольца или распадаются с отщеплением $\cdot\text{CF}_3$. Оба канала гибели $\cdot\text{NTf}_2$, в конечном счете, приводят к накоплению дополнительного количества макроциклических радикалов. Еще одним источником образования $-\text{O}-\cdot\text{CH}-\text{CH}_2-$ является реакция макроцикла с концевыми фторсодержащими $\cdot\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{NTf}^-$ анион-радикалами – продуктами диссоциативного захвата вторичных электронов NTf_2^- -анионами. На последующих стадиях радиолиза макроциклические радикалы эффективно захватывают SO_2 , давая парамагнитные продукты сульфонильного типа $-\text{O}-\text{CH}(\cdot\text{SO}_2)-\text{CH}_2-$. Установленные закономерности радиационно-химических превращений $\text{КЭ} \cdot \text{Sr}(\text{NTf}_2)_2$ позволяют заключить, что *в реальных условиях* переработки РАО при использовании экстрагентов на основе растворов макроциклов в ионной жидкости $[\text{C}_n\text{mim}]^+\text{NTf}_2^-$ под действием ионизирующего излучения в органической фазе будут накапливаться сульфонированные макроциклы, а в водной – фторид-ионы, негативно влияющие на эффективность экстракции катионов стронция вследствие потенциально возможного осаждения малорастворимого SrF_2 .

Еще одним фактором, влияющим на радиационную стойкость макроциклического компонента, является его конформация. С одной стороны, изучение механизма радиолиза комплексов ДЦГ18К6 с галогенсодержащими солями ЩЗМ показало, что включение катиона металла в полость макроцикла приводит к появлению нового, не наблюдавшегося при облучении «свободного» ДЦГ18К6, канала раскрытия кольца на пост-радиационной

стадии, который обусловлен изменением геометрии молекулы. Разрыв циклической структуры ДЦГ18К6 локализован между атомом кислорода в α -положении к циклогексильному заместителю и $-\text{CH}_2-$ группой полиэфирного кольца и сопровождается перегруппировкой с образованием радикалов циклогексанонильного типа. Данный канал раскрытия цикла в комплексах ДЦГ18К6 с нитратами ЩЗМ не обнаружен. С другой стороны, на примере комплексов 18К6 с галогенидными солями было показано, что эффективность защиты макроцикла анионом на ранних стадиях радиолитического разрыва макроцикла характерны для соединений с высокой симметрией (D_{3d}), в частности для комплексов $18\text{K6} \cdot \text{SrCl}_2$ и $18\text{K6} \cdot \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в которых диаметр катиона металла практически соответствует размеру 18-членной макроциклической полости. Когда катион имеет меньший диаметр, происходит конформационная перестройка полиэфирного кольца, ухудшающая симметрию молекулы. В результате, макроциклы с "искаженной" структурой оказались в большей степени подвержены радиационно-индуцированному разрыву. Данная тенденция была проиллюстрирована на примере радиолитического разрыва $18\text{K6} \cdot \text{CaCl}_2$ и $18\text{K6} \cdot \text{SrI}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, в которых макроцикл показывает черты C_2 симметрии. Доля радикалов разрыва макроцикла в этих соединениях была почти в три раза выше, чем в комплексах с D_{3d} -симметрией. И, наконец, значительное искажение макроцикла 18К6, типичное для комплексов с «маленькими» (относительно размера макроциклической полости) катионами, фактически подавляет эффект защиты анионом. Примерами являются $18\text{K6} \cdot \text{YCl}_3 \cdot 4,25\text{H}_2\text{O}$ и $18\text{K6} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, симметрия которых близка к D_2 . Относительные выходы разрыва макроцикла при радиолитическом разложении этих соединений и свободного лиганда соизмеримы. Отсюда следует, что при доминировании прямого действия ионизирующего излучения на реальные краун-содержащие растворы и высоком содержании солей магния и кальция в перерабатываемой водной фазе вклад конформационного фактора в радиационную стойкость макроциклического экстрагента будет существенным.

Суммируя изложенное выше, в диссертационной работе предложен новый концептуальный подход к оценке и предсказанию радиационной стойкости существующих и разрабатываемых Sr-селективных экстрагентов. Он основан на систематическом исследовании влияния радиационно-химических, химических и

структурных/конформационных факторов на механизм радиолиза макроциклического компонента, образующегося в органической фазе. Показана ключевая роль эффектов косвенного действия ионизирующего излучения и симметрии макроциклического лиганда в процессах деструкции краун-содержащих растворов и комплексов с солями ЩЗМ. На основании результатов, полученных в тестах с использованием модельных соединений, были сформулированы основные закономерности радиационно-химических превращений многокомпонентных макроциклических систем.

Выводы

1. Разработан методологический подход к оценке радиационной стойкости многокомпонентных краун-содержащих систем, основанный на анализе закономерностей переноса поглощенной энергии между компонентами системы, реакционной способности радикальных продуктов ее радиолiza, конформации лиганда и химии экстракции стронция и позволяющий прогнозировать поведение краун-содержащих экстрагентов в полях ионизирующих излучений.
2. Установлена структура основных радикальных продуктов низкотемпературного радиолiza стронций-селективных незамещенных и дициклогексанозамещенных краун-эфиров. Данные радикалы образуются в результате ион-молекулярных реакций первичных макроциклических катион-радикалов в различных состояниях, а также реакций атомов водорода с молекулой макроцикла.
3. Обнаружено неаддитивное образование макроциклических радикалов $\text{--O--}\dot{\text{C}}\text{H--CH}_2\text{--}$ при низкотемпературном радиолize растворов дициклогексанозамещенных краун-эфиров в воде и октаноле, обусловленное реакцией полиэфирного кольца с радикальными продуктами, образовавшимися из растворителя.
4. Показано, что протонирование ДЦГ18К6 при взаимодействии с азотной кислотой или кислыми конечными продуктами радиолiza галогенированных растворителей приводит к росту выходов продуктов радиолiza вследствие захвата электронов катионом гидроксония с элиминированием атомарного водорода, который взаимодействует с макроциклом на химических стадиях процесса.
5. Установлено, что защита полиэфирного кольца от разрыва на ранних стадиях радиолiza комплексов 18К6 с галогенсодержащими солями ЩЗМ вызвана передачей положительного заряда от первичного макроциклического катион-радикала на галогенид-анион. Искажение симметрии макроцикла приводит к снижению эффективности данной защиты.
6. Обнаружен дополнительный канал деструкции полиэфирного кольца в комплексах ДЦГ18К6 с галогенидами ЩЗМ, протекающий на пост-радиационной стадии радиолiza и обусловленный включением катиона металла в макроциклическую полость.

7. Показано, что радиационная стойкость макроциклического компонента стронций-селективных экстрагентов на основе растворов краун-эфиров в молекулярных растворителях и ионных жидкостях определяется механизмом переноса катиона металла в органическую фазу.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

12К4 – 12-краун-4
 15К5 – 15-краун-5
 18К6 – 18-краун-6
 Б15К5 – бензо-15-краун-5
 Б18К6 – бензо-18-краун-6
 ГПХ – геляпроникающая хроматография
 ДБ18К6 – дибензо-18-краун-6
 ДБ24К8 – дибензо-24-краун-8
 ДСК/ТГА – дифференциальная сканирующая калориметрия/термогравиметрический анализ
 ДтБЦГ18К6 – ди-трет-бутилциклогексано-18-краун-6
 ДФПГ – дифенилпикрилгидразил
 ДЦГ18К6 – дициклогексано-18-краун-6
 ДЦГ24К8 – дициклогексано-24-краун-8
 ИЖ – ионная жидкость
 ИИ – ионизирующее излучение
 ИК – инфракрасная спектроскопия
 КТ – комнатная температура
 КЭ – краун-эфир
 МИБК – метилизобутилкетон
 ОЯТ – отработанное ядерное топливо
 ПИ – потенциал ионизации
 РСА – рентгеноструктурный анализ
 РАО – радиоактивные отходы
 СТС – сверхтонкая структура
 СТВ – сверхтонкое взаимодействие
 СВЧ-мощность – мощность сверхвысокочастотного излучения
 ТГФ – тетрагидрофуран
 ТОС – общее содержание органического углерода
 ТВЭЛ – тепловыделяющие элементы ядерного реактора
 УФ – спектрофотометрия в ультрафиолетовой и видимой областях
 ФСДС – ферро-сульфатная дозиметрическая система
 ЩЗМ – щелочноземельные металлы
 ЭПР – спектроскопия электронного парамагнитного резонанса
 ЯМР – спектроскопия ядерного магнитного резонанса
 EXAFS – рентгеновская спектроскопия тонкой структуры протяжённого поглощения
 NTf₂ – бис(трифторметилсульфонил)имид
 TfO – трифторметансульфонат

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Fukasawa T. Closed Fuel Cycle System for the FBR Transition from LWR / T. Fukasawa, J. Yamashita, K. Hoshino [et al.] // *Energy Procedia*. – 2011. – V. 7. – P. 103–109. – DOI 10.1016/j.egypro.2011.06.014.
2. Baron P. A review of separation processes proposed for advanced fuel cycles based on technology readiness level assessments / P. Baron, S.M. Cornet, E.D. Collins [et al.] // *Progress in Nuclear Energy*. – 2019. – V. 117, 103091. – DOI 10.1016/j.pnucene.2019.103091.
3. Кащеев В.А. Стратегия фракционирования ВАО от переработки ОЯТ / В.А. Кащеев, М.В. Логунов, А.Ю. Шадрин, А.А. Рыкунова, О.В. Шмидт // *Радиоактивные отходы*. – 2022. – Т.19, № 2. – С. 6–16. – DOI 10.25283/2587-9707-2022-2-6-16.
4. Audi G. The NUBASE evaluation of nuclear and decay properties / G. Audi, O. Bersillon, J. Blachot, A.H. Wapstra // *Nuclear Physics A*. – 2003. – V. 729. – P. 3–128. – DOI 10.1016/j.nuclphysa.2003.11.001.
5. Wang X. Critical design features of thermal-based radioisotope generators: A review of the power solution for polar regions and space / X. Wang, R. Liang, P. Fisher [et al.] // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2019. – art. number 109572. – DOI 10.1016/j.rser.2019.109572.
6. Van de Voorde M. Radiochemical processing of nuclear-reactor-produced radiolanthanides for medical applications / M. Van de Voorde, K. Van Hecke, T. Cardinaels, K. Binnemans // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2019. – V. 382. – С. 103–125. – DOI 10.1016/j.ccr.2018.11.007.
7. Kampen W.U. Therapeutic status of radiosynoviorthesis of the knee with yttrium [⁹⁰Y] colloid in rheumatoid arthritis and related indications / Kampen, W.U., Voth, M., Pinkert, J., Krause, A. // *Rheumatology*. – 2007. – V. 46, Iss. 1. – P. 16–24. – DOI 10.1093/rheumatology/kel352.
8. Якшин В.В. «Короны» в процессах экстракции урана и актиноидов из азотнокислых растворов / В.В. Якшин, Е.А. Филиппов, В.А. Белов [и др.] // *Доклады АН СССР*. – 1978. – Т. 241, №1. – С. 159-162.

9. Розен А.М. Экстракция актинидов и азотной кислоты краун-эфирами / А.М. Розен, З.И. Николотова, Н.А. Карташева [и др.] // Доклады АН СССР. – 1982. – Т.263, №3. – С. 1165-1169.
10. Schulz W.W. Solvent Extraction Recovery of Byproduct ^{137}Cs and ^{90}Sr from HNO_3 Solutions – A Technology Review and Assessment / W.W. Schulz, L. A. Bray // Separation Science and Technology. – 1987. – V. 22, Iss. 2-3. – P. 191–214. – DOI 10.1080/01496398708068948.
11. Hancock R.D. The Chelate, Cryptate and Macrocyclic Effects / R.D. Hancock, A.E. Martell // Comments on Inorganic Chemistry: A Journal of Critical Discussion of the Current Literature. – 1988. – V. 6, Iss. 5-6. – P. 237-284. – DOI 10.1080/02603598808072293.
12. Izatt R.M. Facile separation of the cis isomers of dicyclohexyl-18-crown-6 / R.M. Izatt, B.L. Haymore, J.S. Bradshaw, J.J. Christensen // Inorganic Chemistry. – 1975. – V. 14. – P. 3132-3133. – DOI 10.1021/ic50154a059.
13. Dalley N.K. X-Ray crystal structure of the barium thiocyanate complex of the cyclic polyether dicyclohexyl-18-crown-6 (isomer A) / N.K. Dalley, D.E. Smith, R.M. Izatt, J.J. Christensen // Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. – 1972. – V. 2. – P. 90–91. – DOI 10.1039/C39720000090.
14. Dalley N.K. Crystal structures of two isomers of dicyclohexyl-18-crown-6 / N.K. Dalley, D.E. Smith, S.B. Larson, R.M. Izatt, J.J. Christensen // Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. – 1975. – V. 2. – P. 43–44. – DOI 10.1039/C39750000043.
15. Mercer M. Crystal structures of complexes between alkali-metal salts and cyclic polyethers. Part VI. Complex formed between dicyclohexyl-18-crown-6, isomer B, (perhydrodibenzo[b,k][1,4,7,10,13,16]hexaoxacyclo-octadecin) and sodium bromide / M. Mercer, M.R. Truter // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 1973. – V. 21. – P. 2215-2220. – DOI 10.1039/DT9730002215.
16. Ласкорин Б.Н. Разделение диастереомеров 2,5,8,15,18,21-гексаоксатрицикло[20.4.0.0^{9,14}]гексакозана методом жидкостной хроматографии высокого давления / Б.Н. Ласкорин, В.В. Якшин, А.Т. Федорова // Журнал Аналитической Химии. – 1984. – Т. 39. – С. 1115-1119.

17. Huber V.J. Improved conditions for the addition of alkoxides to di(ethylene glycol) di-*p*-tosylate: application to the stereospecific synthesis of the *trans*-isomers of dicyclohexano-18-crown-6 / V.J. Huber, M.L. Dietz // Tetrahedron Letters. – 2001. – V. 42. – P. 2945-2948. – DOI 10.1016/S0040-4039(01)00331-8.
18. Yamato K. Improved stereospecific synthesis of the *trans*-isomers of dicyclohexano-18-crown-6 and solid state structure of the *trans-syn-trans*-isomer. K. Yamato, R.A. Bartsch, M.L. Dietz, R.D. Rogers // Tetrahedron Letters. – 2002. – V. 43. – P. 2153-2156. – DOI 10.1016/S0040-4039(02)00221-6.
19. Yamato K. Synthesis of chiral *trans-anti-trans*-isomers of dicyclohexano-18-crown-6 via enzymatic reaction and the solid-state structure of one enantiomer / K. Yamato, R.A. Bartsch, G.A. Broker, R.D. Rogers, M.L. Dietz // Tetrahedron Letters. – 2002. – V. 43. – P. 5805-5808. – DOI 10.1016/S0040-4039(02)01187-5.
20. Yamato K. Stereospecific synthesis of *cis-trans*-dicyclohexano-18-crown-6 and K⁺ complexation by the five dicyclohexano-18-crown-6 isomers / K. Yamato, F.A. Fernandez, H.F. Vogel, R.A. Bartsch, M.L. Dietz // Tetrahedron Letters. – 2002. – V. 43. – P. 5229-5232. – DOI 10.1016/S0040-4039(02)01040-7.
21. Кусов С.З. Каталитическая активность диастереомеров дициклогексано-18-краун-6 / С.З. Кусов, Э.Г. Лубенец, В.С. Кобрин, О.П. Шеремет, А.Г. Хмельницкий // Известия АН СССР, Серия химическая. – 1986. – №3. – С. 709-710.
22. Кусов С.З. Синтез циклогексанокраун-эфиров в условиях межфазного катализа / С.З. Кусов, Э.Г. Лубенец, В.С. Кобрин // Журнал Органической Химии. – 1993. – Т.29, Вып.7. – С. 1485-1488.
23. Якшин В.В. Разделение диастереомеров 2,5,8,15,18,21-гексаоксатрицикло[20.4.0.0^{9,14}]гексакозана (дициклогексил-18-краун-6) / В.В. Якшин, Н.Г. Жукова, Н.А. Царенко, А.Т. Федорова, Б.Н. Ласкорин // Доклады АН СССР. – 1983. – Т. 273, №1. – С. 160-165.
24. Zakurdaeva O.A. Two-stage thermal decomposition of 18-crown-6 and dicyclohexano-18-crown-6 complexes with alkaline earth metal halides as evidence for non-equivalence of macrocycle symmetry / O.A. Zakurdaeva, I.O. Kuchkina, T.S. Kurkin, S.V.

Nesterov // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2023. – V. 148. – P. 11641–11651. – DOI 10.1007/s10973-023-12470-0.

25. Pawlak A.J. Thermal Properties of Macrocyclic Polyethers: Implications for the Design of Crown Ether-Based Ionic Liquids / A.J. Pawlak, M.L. Dietz // Separation Science and Technology. – 2014. – V. 49, Iss. 18. – P. 2847–2855. – DOI 10.1080/01496395.2014.946146.

26. Burden, I.J. The *trans,anti,trans*- and *trans,syn,trans*-isomers of dicyclohexyl-18-crown-6 and their complexes / I.J. Burden, A.C. Coxon, J.F. Stoddart, C.M. Wheatley // Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1. – 1977. – V. 3. – P. 220-226. – DOI 10.1039/P19770000220.

27. Hayward R.C. Chiral crown ethers derived from (+)-(1S, 2S)-*trans*-cyclohexane-1,2-diol / R.C. Hayward, C.H. Overton, G.H. Whitham // Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1. – 1976. – Iss. 22. – P. 2413-2415. – DOI 10.1039/P19760002413.

28. Dozol J.F. Extraction of strontium and cesium by dicarbollides, crown ethers and functionalized calixarenes / J.F. Dozol, M. Dozol, R.M. Macias // Journal of inclusion phenomena and molecular recognition in chemistry. – 2000. – V. 38. – P. 1-22. – DOI 10.1023/A:1008145814521.

29. Dietz M.L. Ligand reorganization energies as a basis for the design of synergistic metal ion extraction systems / M.L. Dietz, A.H. Bond, R. Chiarizia [et al.] // Chemical Communications. – 1999. – Iss. 13. – P. 1177-1178. – DOI 10.1039/A902842K.

30. Wood D.J. Effect of the interference of alkali and alkaline earth metal ions on the extraction of ⁹⁰Sr from acidic nuclear waste solutions by 18-crown-6 derivatives / D.J. Wood, T.J. Tranter, T.A. Todd // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 1995. – V. 13. – P. 829-844. – DOI 10.1080/07366299508918305.

31. Frensdorff H.K. Salt complexes of cyclic polyethers. Distribution equilibria / H.K. Frensdorff // Journal of the American Chemical Society. – 1971. – V. 93. – P. 4684-4688. – DOI 10.1021/ja00748a006.

32. Царенко Н.А., Якшин В.В., Жукова Н.Г., Ласкорин Б.Н. Способ очистки краун-эфиров - производных краун-6 // А.с. СССР №1065415 Опубликовано 07.01.1984, Бюл. №1.

33. Козлова Е.Ю. Разделение и количественное определение диастереомеров дициклогексано-18-краун-6 / Козлова Е.Ю., Кобрина В.Н., Кусов С.З. // Известия Сибирского отделения Академии наук СССР: Серия химических наук. – 1988. – Вып. 1. – С. 94-97.
34. А. с. СССР № 1268583 А1, МПК C07D 323/00. Способ получения и разделения *цис,син,цис*- и *цис,анти,цис*-изомеров дициклогексано-18-краун-6 : заявл. 01.03.1985 : опубл. 07.11.1986 / Кусов С.З., Лубенец Э.Г., Хмельницкий А.Г., Семиколонов В.А., Лихолобов В.А., Ермаков Ю.И.; Бюл. №41.
35. Кусов С.З. Выделение *цис*-диастереомеров дициклогексано-18-краун-6 комплексообразованием с хлоридом кальция / С.З. Кусов, Э.Г. Лубенец, О.П. Шеремет, В.С. Кобрин // Известия Сибирского отделения Академии наук СССР: Серия химических наук. – 1989. – Вып. 5. – С. 40-42.
36. de Jong F. Chemistry of crown ethers (XVI)'. A safe and efficient procedure for the isolation and purification of crown ethers by complex formation with alkaline earth metal alkanedisulfonates / F. de Jong, D.N. Reinhoudt, A. van Zon [et al.] // Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas. – 1981. – V. 100, Iss. 12. – P. 449-452. – DOI 10.1002/recl.19811001204.
37. Patent US 5 082 955, 549/352, 353, 349; 423/11; 534/11. Method of separating isomers of a crown ether compound to recover *cis-syn-cis* isomer from dicyclohexyl-18-crown-6 : filed 11.12.1990 : published 21.01.1992 / Lemaire M, Guy A, Foos J, Guyon V, Chomel R., <https://patentimages.storage.googleapis.com/0a/f0/d4/c0ca23cdaca9b9/US5082955.pdf>.
38. Guyon V. Easy separation of the *cis-syn-cis* and *cis-anti-cis* isomers of dicyclohexyl-18-crown-6 / V. Guyon, P.D. Landre, A. Guy [et al.] // Chemistry Letters. – 1992. – V.21, Iss. 5. – P. 723-726. – DOI 10.1246/cl.1992.723.
39. Ганин Э.В. Синтез и строение молекулярных комплексов *цис-анти-цис* диастереомера дициклогексано-18-ккраун-6 с орто-нитроанилинами / Э.В. Ганин, В.Ф. Макаров, С.А. Котляр [и др.] // Химия гетероциклических соединений. – 1988. – № 9. – С. 1190-1195. – DOI 10.1007/BF00474040.

40. Симонов Ю.А. Кристаллическая и молекулярная структура комплекса 1:2 *цис-анти-цис*-диастереомера дициклогексано-18-краун-6 с 4-ацетиламинобензолсульфамидом / Ю.А. Симонов, Э.В. Ганин, М.С. Фонарь [и др.] // Журнал Структурной Химии. – 1990. – Т. 31, №4. – С. 106-110.
41. Дворкин А.А. Кристаллическая и молекулярная структура комплекса 1:2 *цис-анти-цис* диастереомера дициклогексано-18-краун-6 с 4-аминобензолсульфамидом / А.А. Дворкин, М.С. Фонарь, С.Т. Малиновский [и др.] // Журнал Структурной Химии. – 1989 . – Т. 30, № 3. – С. 96–101. – DOI 10.1007/BF00751906.
42. Ганин Э.В. Специфика взаимодействия *цис*-диастереомеров дициклогексано-18-краун-6 с малеиновым альдегидом и некоторыми “малыми” полярными молекулами / Э. В. Ганин, С. А. Котляр, Г. С. Мусиенко, М. С. Фонарь, М. С. Салахов, А. А. Дворкин, Ю. А. Симонов // Химия гетероциклических соединений. – 1989. – №10. – С. 1329-1332. – DOI 10.1007/BF00470687.
43. Fonar' M.S. Inclusion compounds of *cis-syn-cis* and *cis-anti-cis* diastereoisomers of dicyclohexano-18-crown-6 with amidosulfuric acid / M.S. Fonar', Yu.A. Simonov, A.A. Dvorkin [et al.] // Journal of inclusion phenomena and molecular recognition in chemistry. – 1989. – V. 7. – P. 613-622. – DOI 10.1007/BF01084711.
44. А. с. СССР № 1381116 А1, МПК C07D 323/00. Способ выделения смеси *цис*-изомеров дициклогексано-18-краун-6 из технического дициклогексано-18-краун-6 : заявл. 07.08.1986 : опубл. 15.03.1988 / Ганин Э.В., Макаров В.Ф., Котляр С.А., Симонов Ю.А., Бурсим И.В.; Бюл. №10.
45. Ганин Э.В. Выделение и разделение *цис-син-цис* и *цис-анти-цис*-диастереомеров дициклогексано-18-краун-6 комплексообразованием с NH-кислотными органическими молекулами. Э.В. Ганин, В.Ф. Макаров, С.А. Котляр, Н.Г. Лукьяненко // Журнал Общей химии. – 1988. – Т. 58, Вып. 6. – С. 1309-1313.
46. Глушко В.Н. Особенности очистки дициклогексил-18-краун-6 через получение кристаллических стехиометрических комплексов с HN-кислотными органическими молекулами / Глушко В.Н., Садовская Н.Ю., Блохина Л.И. [и др.] // Химическая безопасность. – 2021. – Т. 5, №2. – С. 49-65. – DOI 10.25514/CHS.2021.2.20002.

47. Ганин Э.В. Способ очистки дициклогексано-18-краун-6 / Э.В. Ганин, В.Ф. Макаров, С.А. Котляр, Н.Г. Лукьяненко // Украинский Химический Журнал. – 1990. – Т. 56, № 4. – С. 440-442.
48. Patent US 7 091 338 B2, 540/145; 540/469; 549,349; 564, 512; 566/57, 566,606; 210,198 2; 210,502.1. Purification of 4,4', (5')-di-(*tert*-butylcyclohexano)-18-crown-6 : filed 31.10.2002 : published 15.08.2006 / Bond A.H., Barrans R.E., Horwitz E.P., <https://patentimages.storage.googleapis.com/95/fe/af/d598321ddea7b9/US7091338.pdf>.
49. Dietz M.L. Comparison of column chromatographic and precipitation methods for the purification of a macrocyclic polyether extractant / M.L. Dietz; C. Felinto, S. Rhoads [et al.] // Separation Science and Technology. – 1999. – V. 34. – P. 2943-2956. – DOI 10.1081/SS-100100814.
50. Junk P.C. Crown ether chemistry of the alkaline earth nitrates / P.C. Junk, J.W. Steed // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 1999. – P. 407-414. – DOI 10.1039/A807006G.
51. Бельский, В.К. Структурно-химические аспекты комплексообразования в системах галогенид металла – макроциклический полиэфир / В.К. Бельский, Б.М. Булычёв // Успехи химии. – 1999. – Т. 68. – С. 136–153
52. Pedersen C.J. Cyclic polyether and their complexes with metal salts / C.J. Pedersen // Journal of the American Chemical Society. – 1967. – V. 89. – P. 7017-7036. – DOI 10.1021/ja01002a035.
53. Dietz M.L. A ternary mechanism for the facilitated transfer of metal ions into room-temperature ionic liquids (RTILs): implications for the “greenness” of RTILs as extraction solvents / M.L. Dietz, D.C. Stepinski // Green Chemistry. – 2005. – V. 7. – P. 747-750. – DOI 10.1039/B508604C.
54. Marin T.W. Hydrogen-Bonding Interactions and Protic Equilibria in Room-Temperature Ionic Liquids Containing Crown Ethers / T.W. Marin, I.A. Shkrob, M.L. Dietz // The Journal of Physical Chemistry B. – 2011. – V. 115, Iss. 14. – P. 3912–3918. – DOI 10.1021/jp201193f.

55. Heo G.S. New hydronium ion-crown ether complexes / G.S. Heo, R.A. Bartsch // The Journal of Organic Chemistry. – 1982. – V. 47, Iss. 18. – P. 3557-3559. – DOI 10.1021/jo00139a039.
56. Chênevert R. Synthesis and vibrational study of a 1:1 stoichiometric complex of hydronium tetrafluoroborate and 1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane (18-crown-6) / R. Chênevert, A. Rodrigue, M. Pigeon-Gosselin, R. Savoie // Canadian Journal of Chemistry. – 1982. – V. 60, № 7. – P. 853-861. – DOI 10.1139/v82-129.
57. Ziafati A. Facile and Rapid Synthesis of Some Crown Ethers Under Microwave Irradiation / A. Ziafati, O. Sabzevari, M.M. Heravi // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. – 2006. – V. 181, Iss. 4. – P. 803–807. – DOI 10.1080/10426500500271972.
58. Selig H. AsF_6^- and BF_4^- as counter-anions in 18-crown-6/ H_3O^+ structures / H. Selig, H. Sheshinski, S. Cohen [et al.] // Journal of Fluorine Chemistry. – 1991. – V. 54, Iss. 1-3. – P. 358. – DOI 10.1016/s0022-1139(00)83867-1.
59. Feinberg H. Crystallographic evidence for different modes of interaction of $\text{BF}_3/\text{BF}_4^-$ species with water molecules and 18-crown-6 / H. Feinberg, I. Columbus, S. Cohen [et al.] // Polyhedron. – 1993. – V. 12, Iss. 24. – P. 2913–2919. – DOI 10.1016/s0277-5387(00)80038-8.
60. Takeoka S. An Ionic Liquid Consisting of Crown Ether–Coordinated Hydronium Cation and Amide Anion / A. Takeoka, A. Kitada, K. Fukami, K. Murase // ECS Transactions. – 2016. – V. 75, № 15. – P. 239-244. – DOI 10.1149/07515.0239ecst.
61. Izatt R.M. A stable OH_3^+ –cyclic polyether complex characterised by infrared spectroscopy / R.M. Izatt, B.L. Haymore, J.J. Christensen // Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. – 1972. – V. 23. – P. 1308–1309. – DOI 10.1039/c39720001308.
62. Симонов Ю.А. Кристаллическая и молекулярная структура (цис-син-цис-2,5,8,15,18,21-гексаоксатрицикло-[20.4.0.09,14] гексакосан) гидроксоний перхлората / Ю.А. Симонов, Н.Ф. Краснова, А.А. Дворкин, В.В. Якшин, В.М. Абашкин, Б.Н. Ласкорин // Доклады АН СССР. – 1983. – Т. 272, № 5. – С. 1129–1133.
63. Buchanan G.W. The hydroxonium perchlorate complex of *cis-syn-cis*-dicyclohexano 18-crown-6 ether: conformational analysis in the solid state and in solution at low temperature as

studied via ^{13}C NMR methods / G.W. Buchanan, C. Morat, R.A. Kirby [et al.] // Canadian Journal of Chemistry. – 1991. – V. 69, № 12. – P. 1964–1969. doi:10.1139/v91-282

64. Гельмбольдт В.О. Синтез, кристаллическая и молекулярная структура комплекса тетрафторобората гидроксония с *цис-син-цис*-изомером дициклогексано-18-краун-6 / В.О. Гельмбольдт, Э.В. Ганин, Ю.А. Симонов [и др.] // Журнал неорганической химии. – 1995. – Т. 40, № 4. – С. 594-600.

65. Чехлов А.Н. Синтез и кристаллическая структура перхлората дибензо-18-краун-6 оксония / А.Н. Чехлов // Журнал неорганической химии. – 2007. – Т. 52, № 6. – С. 927-932.

66. Стрельцова Н.Р. Необычная конформация 18-краун-6 в комплексе $\text{MgCl}_2 \cdot 18\text{-краун-6}$ с семикоординационным ионом магния / Н.Р. Стрельцова, Л.В. Ивакина, П.А. Стороженко [и др.] // Доклады АН СССР. – 1986. – Т. 291, Вып. 6. – С. 1373-1376.

67. Чехлов А.Н. Получение и кристаллическая структура гексааквамагния дибромида 18-краун-6 дигидрата / А.Н. Чехлов // Координационная химия. – 2007. – Т. 33, № 8. – С. 578-581.

68. Бельский В.К. Кристаллические структуры краун-соединений на основе гидратированных хлоридов лития, кальция и алюминия / В.К. Бельский, Н.Р. Стрельцова, Б.М. Булычев [и др.] // Журнал Неорганической Химии. – 1992. – Т. 37 Вып. 12. – С. 2676-2682.

69. Соловьев В.П. Определение стандартных энтальпий комплексообразования солей кальция с 18-краун-6 методом растворной калориметрии / В.П. Соловьев, О.А. Раевский, В.Е. Зубарева // Известия АН СССР, Серия химическая. – 1986. – № 8. – С. 1754-1756 (Solov'ev V.P. Determination of standard enthalpies of complexation of calcium salts with 18-crown-6 by means of scanning calorimetry / V.P. Solov'ev, O.A. Raevskii, V.E. Zubareva // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science. – 1986. – V. 35, № 8. – P. 1591–1593. – DOI 10.1007/bf00954592).

70. Краснова Н.Ф. Кристаллическая и молекулярная структура комплекса нитрата стронция с *цис,син,цис*-дициклогексил-18-краун-6 / Н.Ф. Краснова, А.А. Дворкин, Ю.А. Симонов [и др.] // Кристаллография. – 1985. – Т. 30, Вып. 1. – С. 86-90.

71. Чехлов А.Н. Синтез и кристаллическая структура гидратированных комплексов бромидов стронция и бария с 18-краун-6 / А. Н. Чехлов // Журнал Неорганической Химии. – 2007. – Т. 52, № 12. – С. 2033-2038.
72. Чехлов А.Н. Синтез и кристаллическая структура диаквабромо(18-краун-6)рубидия и моногидрата триква(18-краун-6)бария дибромида / А.Н. Чехлов // Журнал Неорганической Химии. – 2008. – Т. 53, № 11. – С. 1884-1891.
73. Jensen M.P. EXAFS Investigations of the Mechanism of Facilitated Ion Transfer into a Room-Temperature Ionic Liquid / M.P. Jensen, J.A. Dzielawa, P. Rickert, M.L. Dietz // Journal of the American Chemical Society. – 2002. – V. 124. – art. number 10664. – DOI 10.1021/ja027476y.
74. Merzlyakova E. 18-Crown-6 Coordinated Metal Halides with Bright Luminescence and Nonlinear Optical Effects / E. Merzlyakova, S. Wolf, S. Lebedkin [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2021. – V. 143. – P. 798–804. – DOI 10.1021/jacs.0c09454.
75. Dietz M.L. Ion-exchange as a mode of cation transfer into room-temperature ionic liquids containing crown ethers: implications for the 'greenness' of ionic liquids as diluents in liquid-liquid extraction / M.L. Dietz, J.A. Dzielawa // Chemical Communications. – 2001. – V. 37, Iss. 20. – P. 2124-2125. – DOI 10.1039/B104349H.
76. Hawkins C.A. Structural variations in room-temperature ionic liquids: Influence on metal ion partitioning modes and extraction selectivity / C.A. Hawkins, S.L. Garvey, M.L. Dietz // Separation and Purification Technology. – 2012. – V. 89. – P. 31–38. – DOI 10.1016/j.seppur.2011.12.004.
77. Sun T. DFT calculation and experimental validation on the interactions of bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and hexafluorophosphate with cesium / T. Sun, W. Duan, Y. Wang [et al.] // Journal of Molecular Structure. – 2017. – V. 1148. – P. 206–212. – DOI 10.1016/j.molstruc.2017.07.048
78. Kwon S. A novel method for separating Cs⁺ from liquid radioactive waste using ionic liquids and a selective extractant / S. Kwon, J. Choi, S. Cho [et al.] // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2017. – V. 311. – P. 1605–1611. – DOI 10.1007/s10967-016-5112-y.

79. Cho S. Studies on a new solid–liquid Cs separation using the ionic liquid extraction system in comparison with the conventional adsorption / S. Cho, J. Choi, S.J. Choi, W. Oh // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2019. – V. 319. – P. 387–392. – DOI 10.1007/s10967-018-6267-5.
80. Choi J.W. Study of Cs extraction in an ionic liquid system using a common anion in both aqueous and ionic liquid phases / J.W. Choi, H. Ryu, W. Oh, S.J. Choi // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2019. – V. 320. – P. 329–336. – DOI 10.1007/s10967-019-06473-1.
81. Yan N. Crystallisation of inorganic salts containing 18-crown-6 from ionic liquids / N. Yan, Z. Fei, R. Scopelliti [et al.] // Inorganica Chimica Acta. – 2010. – V. 363, Iss. 3. – P. 504-508. – DOI 10.1016/j.ica.2009.06.020.
82. Егоров Г.Ф. Радиационная химия экстракционных систем. – Москва: Энергоатомиздат, 1986. – С. 208.
83. Abashkin V.M. Radiation stability of *cis*-isomers of dicyclohexano-18-crown-6 / V.M. Abashkin, D.W. Wester, J.A. Campbell, K.E. Grant // Radiation Physics and Chemistry. – 1996. – V.48, № 4. – P. 463-472.
84. Draye M. Radiochemical stability of the dicyclohexano-18-crown-6 ether (DCH18C6): synthesis and tests in radioactive medium of the DCH18C6 radiolytic products / M. Draye, A. Favre-Réguillon, R. Chomel [et al.] // Bulletin de la Societe Chimique de France. – 1996. – V. 133, № 2. – P. 183-197.
85. Matel L. Extraction of strontium using an irradiated extraction agent of crown structure / L. Matel, T. Bilbao // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Letts. – 1989. – V. 137, № 2. – P. 183-190. – DOI 10.1007/bf02167773.
86. Мясоедова Т.Г. Радиоллиз дициклогексил-18-краун-6 и дибенз-18-краун-6 / Т.Г. Мясоедова, А.В. Пономарев, П.А. Загорец, Е.А. Филиппов // Химия высоких энергий. – 1984. – Т. 18, №2. – С. 110-113.

87. Мясоедова Т.Г. Масс-спектрометрия и радиоллиз некоторых макроциклических полиэфиров / Т.Г. Мясоедова, П.А. Загорец // Химия высоких энергий. – 1986. – Т. 20, №5. – С. 436-444.
88. Langrock E.J. Gamma-radiolysis stability of crown ethers (and application aspects) / E.J. Langrock, H. Langguth, B. Plisch // ZFI-Mitte. – 1984. – V. 98. – P. 548-552.
89. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. – Москва: Наука, 1987. – С. 194.
90. Пшежецкий С.Я., Котов А.Г., Милинчук В.К., Рогинский В.А., Тупиков В.И. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. – Москва: Химия, 1972. – С. 480.
91. Фельдман В.И. Селективность радиационно-химических процессов в низкомолекулярных и полимерных углеводородах / В.И. Фельдман, Ф.Ф. Сухов, Н.А. Словохотова // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 1994. – Т. 36, №3. – С. 519-543.
92. Махлярчук В.В. Радиационная химия краун-соединений / В.В. Махлярчук, С.В. Затонский // Успехи химии. – 1992. – Т. 61, №5. – С. 883-909.
93. Nesterov S.V. Influence of polyether ring size and of the nature of substituents on the yields of paramagnetic centers in γ -irradiated mono- and dibenzosubstituted crown ethers at 77 K / S.V. Nesterov, O.Yu. Panov // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 1998. – V. 231, № 1-2. – P. 87-93. – DOI 10.1007/bf02388011
94. Григорьев Е.И. Низкотемпературный γ -радиоллиз незамещённых краун-эфиров / Е.И. Григорьев, С.В. Нестеров // Химия высоких энергий. – 1992. – Т. 26, № 6. – С. 483-487. (Grigor'ev E.I. Low Temperature γ -Radiolysis of Unsubstituted Crown Ethers / E.I. Grigor'ev, S.V. Nesterov // High Energy Chemistry. – 1992. – V. 26, №6. – P 381-385.)
95. Nesterov S.V. Radiation induced chain addition of allylbenzene to 1,4-dioxane / S.V. Nesterov, S. Kücükayvuz, A.M. Önal // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 1999. – V. 240, № 3. – P. 953-957. – DOI 10.1007/BF02349881.

96. Baxendale J.H. Hydrogen yields in the γ -radiolysis of 1,4-dioxan and dioxan + water mixtures / J.H. Baxendale, M.A.J. Rodgers // Transactions of the Faraday Society. – 1967. – V. 63. – P. 2004-2011. – DOI 10.1039/TF9676302004.
97. Zatonsky S.V. On the radiation resistance of crown ethers / S.V. Zatonsky, O.V. Povolotskaya // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Letters. – 1987. – V.117, №6. – P. 361-367. – DOI 10.1007/BF02166040.
98. Nesterov S.V. Influence of heteroatom nature on the paths of formation of intermediates in gamma-irradiated cyclic ethers at 77 K / S.V. Nesterov // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 1998. – V. 230, №1-2. – P. 273-276. – DOI 10.1007/BF02387478.
99. Nesterov S.V. Gamma-radiation initiated addition of allylbenzene to the morpholine. S.V. Nesterov, S. Kücükayavuz, A.M. Önal // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 1999. – V. 242, № 1. – P. 91-96. – DOI 10.1007/BF02345898.
100. Kuruc J. Radiation yields of free radicals of crown ethers and their ESR spectra in freon matrices / J. Kuruc, V. E. Zubarev, L. T. Bugaenko // Chemiské Listy. – 1997. – V. 91. – P. 775.
101. Grigor'ev E.I. Radiation Stability of 15-Crown-5 Complexes with Alkaline Earth Metal Chlorides / E.I. Grigor'ev, O.V. Mikhailitsyna, S.V. Nesterov, L.I. Trakhtenberg // Mendeleev Communication. – 1994. – №2. – P. 66-67. – DOI 10.1070/MC1994v004n02ABEH000352.
102. Григорьев Е.И. Влияние структуры комплексов краун-эфиров с хлоридами щелочноземельных металлов на их радиационную стойкость / Е.И. Григорьев, О.В. Михалицына, С.В. Нестеров, Л.И. Трахтенберг // Химия Высоких Энергий. – 1997. – Т. 31, №1. – С. 18-21.
103. Григорьев Е.И. Влияние строения краун-эфиров на их радиационную стойкость / Е.И. Григорьев, Т.Г. Мясоедова, С.В. Нестеров, Л.И. Трахтенберг // Химия высоких энергий. – 1987. – Т. 21, №5. – С. 437-440.
104. Kücükayavuz S. ESR study of radiation resistance of some aza- and thiacycrocrown ethers at 77 K / S. Kücükayavuz, S.V. Nesterov, A.M. Önal // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 1998. – V. 230, № 1-2. – P. 39-44. – DOI 10.1007/BF02387444.

105. Haymore B.L. The thermodynamic origin of the macrocyclic effect in crown ether complexes of sodium(1+), potassium(1+), and barium(2+) / B.L. Haymore, J.D. Lamb, R.M. Izatt, J.J. Christensen // *Inorg. Chem.* – 1982. – V. 21, №4. – P. 1598–1602. – DOI 10.1021/ic00134a065.
106. Edmonds R.N. Solvated Electrons and Electron-Cation Aggregates in Solutions of the Alkali Metals in 12-Crown-4 / R.N. Edmonds, D.M. Holton, P.P. Edwards // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions.* – 1986. – Iss. 2. – P. 323-327.
107. Ellaboudy A. Alkali Metal Solutions in Liquid 15-Crown-5 / A. Ellaboudy, D.M. Holton, R.N. Edmonds, P.P. Edwards // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications.* – 1986. – Iss. 18. – P. 1444-1446. – DOI 10.1039/C39860001444.
108. Ершов Б.Г. Импульсный радиолиз водных растворов 18-краун-6 / Б.Г. Ершов, А.Ф. Селиверстов, Н.Л. Сухов, А.В. Гордеев // *Химия высоких энергий.* – 1987. – Т. 21, №2. – С.119-122.
109. Селиверстов А.Ф. Радиационно-химические превращения дициклогексил-18-краун-6 в водных растворах / А.Ф. Селиверстов, Б.Г. Ершов // *Химия высоких энергий.* – 1988. – Т. 22, №3. – 203-206.
110. Wan L.K. Hydroxyl radical, sulfate radical and nitrate radical reactivity towards crown ethers in aqueous solutions / L.K. Wan, J. Peng, M.Z. Lin [et al.] // *Radiation Physics and Chemistry.* – 2012. – V. 81, Iss. 5. – P. 524-530.
111. Kuruc J. Gamma-radiolysis of some crown ethers and their analogues. Electron spin resonance spectra of free radicals / J. Kuruc, F. Šeršeň // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Lett.* – 1990. – V. 145, №3. – P. 197-204.
112. Kuruc J. Spin trapping of free radicals generated by gamma-radiolysis of crown ethers and their analogues / J. Kuruc // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Lett.* – 1990. – V. 145, №3. – P. 205-213.
113. Закурдаева О.А. Радикальные продукты γ -радиолиза 12-краун-4 при 77 К / О.А. Закурдаева, С.В. Нестеров, В.И. Фельдман // *Химия высоких энергий.* – 2007. – Т. 41, № 2. – С. 95-101. (Zakurdaeva O.A. Radical Products of γ -Radiolysis of 12-Crown-4 at 77K / O.A.

Zakurdaeva, S.V. Nesterov, V.I. Feldman // High Energy Chemistry. – 2007. – V. 41, № 2. – P. 65-70. – DOI 10.1134/S0018143907020038).

114. Zakurdaeva O.A. Localization of radiation damages in X-rays irradiated cis-syn-cis-dicyclohexano-18-crown-6 and its inclusion complex with BaCl₂ / O. A. Zakurdaeva, S. V. Nesterov, V. I. Feldman // Radiation Physics and Chemistry. – 2013. – V. 87. – P. 40-45. – DOI 10.1016/j.radphyschem.2013.02.006.

115. Shkrob I.A. On the radiation stability of crown ethers in ionic liquids / I.A. Shkrob, T.W. Marin, M.L. Dietz // The Journal of Physical Chemistry B. – 2011. – V. 115, Iss. 14. – P. 3903-3911. – DOI 10.1021/jp200307h.

116. Jezierska J. An electron spin resonance study of crown ethers containing copper(II), with a d_z^2 ground state, and silver atoms / J. Jezierska, J.B. Raynor // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 1981. – Iss. 1. – P. 56-60. – DOI 10.1039/DT9810000056.

117. Dai S. Solvent extraction of strontium nitrate by a crown ether using room-temperature ionic liquids / S. Dai, Y.H. Ju, C.E. Barnes // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 1999. – Iss. 8. – P. 1201-1202. – DOI 10.1039/A809672D.

118. Sun X. Ionic Liquids-Based Extraction: A Promising Strategy for the Advanced Nuclear Fuel Cycle / X. Sun, H. Luo, S. Dai // Chemical Reviews. – 2012. – V. 112, Iss. 4. – P. 2100–2128. – DOI 10.1021/cr200193x.

119. Allen D. An investigation of the radiochemical stability of ionic liquids / D. Allen, G. Baston, A.E. Bradley [et al.] // Green Chemistry. – 2002. – V. 4, Iss. 2. – P. 152-158. – DOI 10.1039/B111042J

120. Shkrob I.A. The Initial Stages of Radiation Damage in Ionic Liquids and Ionic Liquid-Based Extraction Systems / I.A. Shkrob, S.D. Chemerisov // The Journal of Physical Chemistry B. – 2007. – V. 111, Iss. 40. – P. 11786–11793. – DOI 10.1021/jp073619x.

121. Shkrob I.A. Charge trapping in imidazolium ionic liquids / Shkrob I.A., Wishart J.F. // The Journal of Physical Chemistry B. – 2009. – V. 113, Iss. 16. – P. 5582-5592. – DOI 10.1021/jp811495e.

122. Mincher B.J. The Radiation Chemistry of Ionic Liquids: A Review / B.J. Mincher, J.F. Wishart // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. – 2014. – V. 32, Iss. 6. – P. 563-583. – DOI 10.1080/07366299.2014.925687.
123. Pathak S. Experimental and theoretical insight into the extraction mechanism, kinetics, thermodynamics, complexation and radiolytic stability of novel calix crown ether in ionic liquid with Sr^{2+} / S. Pathak, S. Jayabun, A. Boda [et al.] // *Journal of Molecular Liquids*. – 2020. – V. 316. – art. number 113864. – DOI 10.1016/j.molliq.2020.113864.
124. Логунов М.В. Оценка радиационной устойчивости ряда фосфорорганических экстрагентов. М.В. Логунов, Ю.А. Ворошилов, Н.П. Старовойтов [и др.] // *Радиохимия*. – 2006. – Т. 48, № 1. – С. 51–56.
125. Dietz M.L. Extraction of Strontium from Acidic Nitrate Media Using a Modified PUREX Solvent / M.L. Dietz, E.P. Horwitz, R.D. Rogers // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. – 1995. – V. 13, Iss. 1. – P. 1-17. – DOI 10.1080/07366299508918257.
126. А. с. СССР № 1706661 А1, МПК В01Д 11/04, С01F 11/00. Способ экстракционного извлечения стронция : заявл. 03.04.1989 : опубл. 23.01.1992 / Мамакин И.В., Нардова А.К., Филиппов Е.А., Жаворонкова Т.В., Ефимова Л.Д., Дзекун Е.Г., Прокопчук Ю.З., Бардов А.И., Яковлев Н.Г.; Бюл. №3.
127. Xu C. Solvent Extraction of Strontium from Nitric Acid Medium by Di-Tert-butyl Cyclohexano-18-crown-6 in N-Octanol: Extraction Behavior and Flowsheet Demonstration / C. Xu, G. Ye, S. Wang [et al.] // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. – 2013. – V. 31, Iss. 7. – P. 731–742. – DOI 10.1080/07366299.2013.827554
128. Blasius E. Separation of strontium from nuclear waste solutions by solvent extraction with crown ethers / E. Blasius, W. Klein, U. Schön // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 1985. – V. 89, Iss. 2. – P. 389-398. – DOI 10.1007/BF02040603
129. Law J.D. Development and Testing of Srex Flowsheets for Treatment of Idaho Chemical Processing Plant Sodium-Bearing Waste Using Centrifugal Contactors / J.D. Law, D.J. Wood, R.S. Herbst // *Separation Science and Technology*. – 1997. – V. 32, Iss. 1-4. – P. 223-240. – DOI 10.1080/01496399708003196.

130. Патент № 2318258 С2 Российская Федерация, МПК G21F9/12 G21F9/04 B01D11/04 C07C31/38 C07C43/10. Извлечение радионуклидов экстрагентами, содержащими краун-эфиры. заявл. 09.09.2004 : опубл. 27.02.2008 / Глаголенко Ю.В., Логунов М.В., Мамакин И.В., Полосин В.М., Ровный С.И., Старченко В.А., Шишелов Ю.П., Яковлев Н.Г.; Бюл. №6.
131. Bai F. New macrocyclic ligand incorporated organosilicas: Co-condensation synthesis, characterization and separation of strontium in simulated high level liquid waste / F. Bai, G. Ye, G. Chen, J. Wei, J. Wang, J. Chen // *Reactive and Functional Polymers*. – 2013. – V. 73, Iss. 1. – P. 228–236. – DOI 10.1016/j.reactfunctpolym.2012.10.004.
132. Sengupta A. Extraction of radiostrontium from nuclear waste solution using crown ethers in room temperature ionic liquids / A. Sengupta, P.K. Mohapatra // *Supramolecular Chemistry*. – 2012. – V. 24, Iss. 11. – P. 771-778. – DOI 10.1080/10610278.2012.716840.
133. Draye M. Radiolytic products study of dicyclohexano-18-crown-6, a selective extractant for nuclear fuel reprocessing / M. Draye, R. Chomel, P. Doutreluingne [et al.] // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Letters*. – 1993. – V. 175. – P. 55-62. – DOI 10.1007/BF02168369.
134. Draye M. Radiochemical stability of the dicyclohexano-18-crown-6 ether (DCH18C6) and its use in a recovery process of strontium from acidic nuclear waste stream / M. Draye, A. Favre-Reguillon, J. Foos [et al.] // *Radiochimica Acta*. – 1997. – V. 78. – P. 105-109. – DOI 10.1524/ract.1997.78.special-issue.105.
135. Draye M. Radiation chemistry of *cis-syn-cis* dicyclohexano-18-crown-6 (DCH18C6): Acidity and uranyl nitrate dependence / M. Draye, A. Favre-Reguillon, R. Faure, M. Lemaire // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2008. – V. 77. – P. 581-584. – DOI 10.1016/j.radphyschem.2007.09.010
136. Мясоедова Т.Г. Радиационно-химические превращения дициклогексил-18-краун-6 (ДЦГ18К6) в экстракционной системе с хлорорганическим растворителем / Т.Г. Мясоедова, Г.В. Дмитриева // *Химия Высоких Энергий*. – 1991. – Т. 5, №3. – С. 244-247.

137. Гурский Р.Н. Каталитическое гидрирование дибензо-18-краун-6 на металлах платиновой группы / Р.Н. Гурский, Р.В. Истратова, А.В. Кирова [и др.] // Журнал Органической Химии. – 1988. – Т. 24, Вып. 3. – С. 607-612.
138. Евразийский патент № 007073, C07D323/00. Усовершенствованная очистка 4,4'(5')ди-*трет*-бутилциклогексано-18-краун-6 : заявл. 01.11.2002 : опубл. 30.06. 2006 / Бонд Э.Х., Барранс Е.Р., Хорвиц Е.Ф., <https://patentimages.storage.googleapis.com/17/f5/a9/0e5eba467164f0/EA007073B1.pdf>.
139. Lee Y.C. The mass spectra of crown ethers: The effects of preferred secondary structures on fragmentation patterns / Y.C. Lee, A.I. Popov, J. Allison // International Journal of Mass Spectrometry. – 1983. – V. 51. – P. 267-277. – DOI 10.1016/0020-7381(83)85012-8.
140. Ефремов Ю.А. Масс-спектры электронного удара насыщенных краун-соединений / Ю.А. Ефремов, С.С. Гиттис, Т.Н. Валуева [и др.] // Журнал Органической Химии. – 2000. – Т. 36, №7. – С. 1069-1071.
141. Zhou H.Y. Crystal structure and radiation stability of $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DCH18C6}$ complex / H.Y. Zhou, T.L. Yu, Y.Y. Ao [et al.] // Acta Physico-Chimica Sinica. – 2014. – V. 30. – P. 1581-1586. – DOI 10.3866/PKU.WHXB201406061.
142. Yu C. Characterization and formation mechanism of the precipitates generated by irradiation of dicyclohexano-18-crown-6 aqueous solution / C. Yu, J. Peng, J. Li, M. Zhai // Radiation Physics and Chemistry. – 2012. – V. 81, Iss. 11. – P. 1736-1740. – DOI 10.1016/j.radphyschem.2012.06.005.
143. Yu C. One-step radiation-induced construction of multi-responsive self-assemblies using simple cyclic ethers / C. Yu, L. Zhao, S. Wang [et al.] // Soft Matter. – 2013. – V. 9, Iss. 25. – P. 5959-5965. – DOI 10.1039/C3SM50327E.
144. Yu C. γ -radiation effect on dicyclohexano-18-crown-6 aqueous solution in the presence of metal cations / C. Yu, J. Peng, J. Li, M. Zhai // Radiochimica Acta. – 2014. – V. 102, Iss. 1-2. – P. 205–210. – DOI 10.1515/ract-2014-2096.

145. Frost D.C. Excited states of the molecular ions of hydrogen fluoride, hydrogen iodide, water, hydrogen sulphide, and ammonia / D.C. Frost, C.A. McDowell // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1958. – V. 36, № 1. – P. 39–47.
146. Kajitani M. Ultraviolet Photoelectron Spectra of Crown Ethers / M. Kajitani, A. Sugimori, N. Sato [et al.] // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1979. – V. 52, Iss. 8. – P. 2199–2201. – DOI 10.1246/bcsj.52.2199.
147. Ao Y. Radiolysis of crown ether–ionic liquid systems: identification of radiolytic products and their effect on the removal of Sr^{2+} from nitric acid / Y. Ao, W. Yuan, T. Yu [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – V. 17, Iss. 5. – P. 3457–3462. – DOI 10.1039/c4cp04294h.
148. Mincher B.J. FPEX γ -radiolysis in the presence of nitric acid / B.J. Mincher, S.P. Mezyk, W.F. Bauer [et al.] // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. – 2007. – 25. – 593–601. – DOI 10.1080/07366290701512477.
149. Vijayavergiya V. Effect of gamma-radiation on cation transport across an artificial membrane / V. Vijayavergiya, A. Mookerjee // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Arts*. – 1989. – V. 134. – P. 39–44. – DOI 10.1007/BF02047268.
150. Lemaire M. Dicyclohexano-18-crown-6 ether: a new selective extractant for nuclear fuel reprocessing / M. Lemaire, A. Guy, R. Chomel, J. Foos // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1991. – V. 17. – P. 1152–1154. – DOI 10.1039/C39910001152.
151. Shukla J.P. Influence of gamma-irradiation on extraction and cation-transport of uranium (VI) and plutonium (IV) by dicyclohexano-18-crown-6 / J.P. Shukla, A. Kumar, R.K. Singh // *Journal of Nuclear Science and Technology*. – 1994. – V. 31. – P. 1066–1072. – DOI 10.1080/18811248.1994.9735260.
152. Horwitz E.P. SREX: A new process for the extraction and recovery of strontium from acidic nuclear waste streams / E.P. Horwitz, M.L. Dietz, D.E. Fisher // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. – 1991. – V. 9, Iss. 1. – P. 1–25. – DOI 10.1080/07366299108918039.

153. Takagi N. Radiolytic degradation of a crown ether for extractability of strontium / N. Takagi, Y. Izumi, K. Ema [et al.] // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. – 1999. – V. 17. – P. 1461-1471. – DOI 10.1080/07366299908934658.
154. Raut D.R. A highly efficient supported liquid membrane system for selective strontium separation leading to radioactive waste remediation / D.R. Raut, P.K. Mohapatra, V.K. Manchanda // *Journal of Membrane Science*. – 2012. – V. 390–391. – P. 76–83. – DOI 10.1016/j.memsci.2011.11.015.
155. Sharma J.N. Separation of strontium-90 from a highly saline high level liquid waste solution using 4,4'(5')-[di-*tert*-butyldicyclohexano]-18-crown-6+isodecyl alcohol/*n*-dodecane solvent / J.N. Sharma, P.N. Khan, P.S. Dhama [et al.] // *Separation and Purification Technology*. – 2019. – V. 229. – art. number 115502. – DOI 10.1016/j.seppur.2019.04.032.
156. Sharma J.N. Development of macrocyclic extractants for selective separation of cesium, strontium and technetium from radioactive waste solutions. PhD dissertation, Homi Bhabha National Institute, Bhabha Atomic Research Centre, Mumbai, India, October, 2020. <http://www.hbni.ac.in/phdthesis/engg/ENGG01201304031.pdf>
157. Pawlak A.J. Crown Ether Stereoisomerism: Implications in Metal Ion Extraction and Ionic Liquid Design (Ph.D. dissertation). University of Wisconsin-Milwaukee (2014). *Theses and Dissertations*. Paper 480. <https://minds.wisconsin.edu/handle/1793/93848>.
158. Raut D.R. Extraction of Radio-Strontium from Nitric Acid Medium Using Di-*tert*-Butyl Cyclohexano18-Crown-6 (DTBCH18C6) in Toluene–1-Octanol Diluent Mixture / D.R. Raut, P.K. Mohapatra, V.K. Manchanda // *Separation Science and Technology*. – 2010. – V. 45, Iss. 2. – P. 204-211. – DOI 10.1080/01496390903423774.
159. Yuan L. Influence of γ -radiation on the ionic liquid [C₄mim][PF₆] during extraction of strontium ions / L. Yuan, J. Peng, L. Xu [et al.] // *Dalton Transactions*. – 2008. – V. 45. – P. 6358–6360. – DOI 10.1039/B811413G.
160. Yuan L. Radiation effects on hydrophobic ionic liquid [C₄mim][NTf₂] during extraction of strontium ions / L. Yuan, J. Peng, L. Xu [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2009. – V. 113. – P. 8948-8952. – DOI 10.1021/jp9016079.

161. Ao Y. Identification of radiolytic products of [C₄mim][NTf₂] and their effects on the Sr²⁺ extraction / Y. Ao, J. Peng, L. Yuan [et al.] // Dalton Transactions. – 2013. – V. 42, Iss. 12. – P. 4299-4305. – DOI 10.1039/c2dt32418k.
162. Chuang J.T. Extraction chromatographic separation of carrier-free ⁹⁰Y from ⁹⁰Sr/⁹⁰Y generator by crown ether coated silica gel / J.T. Chuang, J.G. Lo // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Art. – 1996. – V. 204. – P. 83-93. – DOI 10.1007/BF02060869.
163. Fornaciari Iljadica M.C. Investigation on the chemical behaviour of a crown ether irradiated in high gamma radiation fields / M.C. Fornaciari Iljadica, J.C. Furnari, I.M. Cohen // Radiochimica Acta. – 2005. – V. 93. – P. 601-603. – DOI 10.1524/ract.2005.93.9-10.601.
164. Horwitz E.Ph. The application of novel extraction chromatographic materials to the characterization of radioactive waste solutions / E.Ph. Horwitz, M.L. Dietz, R. Chiarizia // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 1992. – V. 161, Iss. 2. – P. 575-583. – DOI 10.1007/BF02040504.
165. Chen Z. Adsorption characteristics and radiation stability of a silica-based DtBuCH18C6 adsorbent for Sr(II) separation in HNO₃ medium / Z. Chen, Y. Wu, Y. Wei // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2014. – V. 299, Iss. 1. – P. 485-491. – DOI 10.1007/s10967-013-2750-1.
166. Mincher B.I. Radiation chemical effects on radiochemistry: A review of examples important to nuclear power / B.I. Mincher, S.P. Mezyk // Radiochimica Acta. – 2009. – V. 97. – P. 519-534. – DOI 10.1524/ract.2009.1646.
167. Mincher B.I. Review article: The effects of radiation chemistry on solvent extraction: 2. A review of fission-product extraction / B.I. Mincher, G. Modolo, S.P. Mezyk // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2009. – V.27. – P. 331-353. – DOI 10.1080/07366290902821263.
168. Cook F.L. Facile syntheses of 12-crown-4 and 15-crown-5 / F.L. Cook, T.C. Caruso, M.P. Byrne [et al.] // Tetrahedron Letters. – 1974. – V. 15, Iss. 46. – P. 4029-4032. – DOI 10.1016/S0040-4039(01)92075-1.

169. Gokel G.W. Preparation and purification of 18-crown-6[1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane] / G.W. Gokel, D.J. Cram, C.L. Liotta [et al.] // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1974. – V. 39, Iss. 16. – P. 2445–2446. – DOI 10.1021/jo00930a037.
170. Johns G. Improved Procedures for the Preparation of 15-Crown-5 and 18-Crown-6 from Inexpensive Starting Materials / G. Johns, C.J. Ransom, C.B. Reese // *Synthesis*. – 1976. – V. 1976, Iss. 8. – P. 515–516. – DOI 10.1055/s-1976-24100.
171. Greene R.N. 18-crown-6: a strong complexing agent for alkali metal cations / R.N. Greene // *Tetrahedron Letters*. – 1972. – V. 13, Iss. 18. – P. 1793-1796. – DOI 10.1016/s0040-4039(01)85270-9.
172. Julia M. Hydrogenolysis and One-Electron Reduction of Alkoxy Sulfones / M. Julia, D. Uguen, D. Zhang // *Australian Journal of Chemistry*. – 1995. – V. 48. – P. 279-290. – DOI 10.1071/CH9950279.
173. Sánchez-Bulás T. Enthalpies of fusion, vaporisation and sublimation of crown ethers determined by thermogravimetry and differential scanning calorimetry / T. Sánchez-Bulás, O. Cruz-Vásquez, J. Hernández-Obregón, A. Rojas // *Thermochimica Acta*. – 2017. – V. 650. – P. 123–133. – DOI 10.1016/j.tca.2016.03.013.
174. Buchanan G.W. Stereochemical dynamics of crown ethers: Ring inversion in isomeric dicyclohexano-18-crown-6 systems as studied by ^{13}C magnetic resonance at low temperature. G.W. Buchanan, K. Bourque, J.W. Bovenkamp [et al.] // *Tetrahedron Letters*. – 1984. – V. 25, Iss. 36. – P. 3963-3966. – DOI 10.1016/0040-4039(84)80041-6.
175. Nesterov S.V. Evidence for effect of macrocycle symmetry on radiation-induced ring opening in 18-crown-6 complexes with alkali earth metal halogenides / S.V. Nesterov, O.A. Zakurdaeva, N.A. Sokolova, P.V. Rychkov, V.I. Feldman // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2022. – V. 196. – art. number 110135. – DOI 10.1016/j.radphyschem.2022.110135.
176. Huang Q. Thermal decomposition mechanisms of $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / Q. Huang, G. Lu, J. Wang, J. Yu // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2011. – V. 91. – P. 159–164. – DOI 10.1016/j.jaap.2011.02.005.

177. Zhang Z. The dehydration of $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ by inhibition of hydrolysis and conversion of hydrolysate / Z. Zhang, X. Lu, Y. Yan, T. Wang // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2019. – V. 138. – P. 114–119. – DOI 10.1016/j.jaap.2018.12.014.
178. Karunadasa K.S.P. Relative stability of hydrated/anhydrous products of calcium chloride during complete dehydration as examined by high-temperature X-ray powder diffraction / K.S.P. Karunadasa, C.H. Manoratne, H.M.T.G.A. Pitawala, R.M.G. Rajapakse // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2018. – V. 120. – P. 167–172. – DOI 10.1016/j.jpcs.2018.04.034.
179. Nesterov S.V. Radiation-induced macrocycle cleavage in crown ether complexes with Sr (II) and Y(III) chlorides: A comparative study / S.V. Nesterov, O.A. Zakurdaeva, N.A. Sokolova, P.V. Rychkov, V.I. Feldman // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2020. – V. 176. – art. number 109023. – DOI 10.1016/j.radphyschem.2020.109023.
180. Zakurdaeva O.A. Evidence for Indirect Action of Ionizing Radiation in 18-Crown-6 Complexes with Halogenous Salts of Strontium: Simulation of Radiation-Induced Transformations in Ionic Liquid/Crown Ether Compositions / O.A. Zakurdaeva, S.V. Nesterov, N.A. Sokolova, P.V. Dorovatovskii, Y.V. Zubavichus, V.N. Khrustalev, A.F. Asachenko, G.A. Chesnokov, M.S. Nechaev, V.I. Feldman // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2018. – V. 122, №6. – P. 1992–2000. – DOI 10.1021/acs.jpcb.7b11498.
181. Nesterov S.V. Role of anions in radiation-induced transformations of 18-crown-6 complexes with barium salts: simulating the effects of extraction mechanism on radiation stability of macrocyclic extractants / S.V. Nesterov, O.A. Zakurdaeva, T.S. Kurkin, V.I. Feldman // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2018. – V. 318, № 3. – P. 1901–1911. – DOI 10.1007/s10967-018-6093-9.
182. Champion M.J.D. Trivalent scandium, yttrium and lanthanide complexes with thia-oxa and seleno-oxa macrocycles and crown ether coordination / M.J.D. Champion, P. Farina, W. Levason, G. Ried // *Dalton Transactions*. – 2013. – V. 42. – P. 13179–13189. – DOI 10.1039/C3DT51405F.
183. Доброхотова Ж.В. Взаимодействие краун-эфира с хлоридом иттрия: внутрисферные превращения комплексов в условиях твердофазного термолиза / Ж.В. Доброхотова, С.П.

Петросянц, А.Б. Илюхин, В.М. Новоторцев // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2012. – № 11. – С. 2039-2047.

184. Nesterov S.V. Conformational insight into radiation-chemical transformations of dicyclohexano-18-crown-6 complexes with alkaline earth metal chlorides: Effect of cation size / S.V. Nesterov, O.A. Zakurdaeva, N.A. Sokolova, T.A. Rudakova, V.I. Feldman // Radiation Physics and Chemistry. – 2019. – V. 164. – art. number 108368. – DOI 10.1016/j.radphyschem.2019.108368.

185. Патент № 2657443 С1 Российская Федерация, МПК G01N 24/00 (2006.01); G01N 24/10 (2006.01). Способ определения следовых количеств нитрат-ионов в хлориде стронция : заявл. 08.07.2016 : опубл. 13.06.2018 / Закурдаева О.А., Нестеров С.В. Бюл. № 17.

186. Zakurdaeva O.A. Stereoisomeric effect in low temperature radiolysis of dicyclohexano-18-crown-6 complexes with BaCl_2 / O.A. Zakurdaeva, S.V. Nesterov, V.I. Feldman // Radiation Physics and Chemistry. – 2017. – V. 130. – P. 379–384. – DOI 10.1016/j.radphyschem.2016.09.024.

187. Zakurdaeva O.A. The low temperature radiolysis of cis-syn-cis-dicyclohexano-18-crown-6 complexes with alkaline earth metal nitrates: An evidence for energy transfer to the macrocyclic ligand / O.A. Zakurdaeva, S.V. Nesterov, N.A. Shmakova, N.A. Sokolova, V.I. Feldman // Radiation Physics and Chemistry. – 2015. – V. 115. – P. 183–188. – DOI 10.1016/j.radphyschem.2015.07.004.

188. Нестеров С.В. Радиальные каналы радиационной деструкции макроциклического компонента стронций-селективных экстрагентов на основе ионных жидкостей / С.В. Нестеров, О.А. Закурдаева, М.А. Кочеткова, И.О. Кучкина // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2020. – № 7. – С. 1329–1335 (S.V. Nesterov, O.A. Zakurdaeva, M.A. Kochetkova, I.O. Kuchkina / Radical channels of radiation destruction of macrocyclic component of strontium-selective extractants based on ionic liquids // Russian Chemical Bulletin. – 2020. – V. 69, № 7. – P. 1329–1335. – DOI 10.1007/s11172-020-2906-4).

189. Chenevert R. New complexes of the hydronium ion with crown ethers: synthesis and vibrational spectra / R. Chenevert, A. Rodrigue, P. Beauchesne, R. Savoi // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1984. – V. 62, №11. – P. 2293-2298. – DOI 10.1139/v84-390.
190. Hubbell J.H., Seltzer S.M. Tables of x-ray mass attenuation coefficients and mass energy-absorption coefficients (version1.4). – National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD [2015.05.07.], 2004. – DOI 10.18434/T4D01F.
191. Баранова И.А. Электронные процессы при радиолизе диэтилового эфира при 77 К / И.А. Баранова, В.И. Фельдман, В.Н. Белевский // *Химия Высоких Энергий*. – 1986. – Т. 20, № 5. – С. 387-391.
192. Баранова И.А. Реакции катион-радикалов метилала и диметоксиэтана в конденсированной фазе, исследованные методом ЭПР / И.А. Баранова, В.Н. Белевский, С.И. Белопушкин, В.И. Фельдман // *Химия высоких энергий*. – 1991. – Т. 25, №6. – С.536-543.
193. Закурдаева О.А. Радиолиз водных растворов полиэтиленоксида при 77 К / О.А. Закурдаева, С.В. Нестеров, В.И. Фельдман // *Химия высоких энергий*. – 2005. – Т. 39, № 4. – С. 243-249. (Zakurdaeva O.A. Radiolysis of Aqueous Solutions of Poly(ethylene oxide) at 77 K / O.A. Zakurdaeva, S.V. Nesterov, V.I. Feldman // *High Energy Chemistry*. – 2005. – V. 39, № 4. – P. 201-206. – DOI 10.1007/s10733-005-0042-1).
194. Symons M.C.R. Electron spin resonance spectra of ether radical cations generated by radiolysis / M.C.R. Symons, B.W. Wren // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. – 1984. – V. 3. – P. 511–522. – DOI 10.1039/p29840000511.
195. Symons M.C.R. Radical cations in condensed phases / M.C.R. Symons // *Chemical Society Reviews*. – 1984. – V. 13, №4. – P. 393–439. – DOI 10.1039/CS9841300393.
196. Эммануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения полимеров. – Москва: Наука, 1982. – С. 270.
197. Симонов Ю.А. Строение изомеров А и С дициклогексил-18-краун-6 / Ю.А. Симонов, Н.Ф. Краснова, Н.А. Царенко [и др.] // *Доклады Академии наук*. – 1985. – Т. 285, № 4. – С. 892–895.

198. Dunitz J.D. 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane / J.D. Dunitz, P. Seiler // *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 1974. – V.30, Iss. 11. – P. 2739–2741. – DOI 10.1107/s0567740874007928.
199. Maverick E. 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane: crystal structure at 100 K / E. Maverick, P. Seiler, W.B. Schweizer, J.D. Dunitz // *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 1980. – V. 36, Iss. 3. – P. 615–620. – DOI 10.1107/s0567740880003937.
200. Nesterov S.V. Chemical aspects of the radiation stability of macrocyclic extractants designed for ^{90}Sr separation / S.V. Nesterov, O.A. Zakurdaeva // *Mendeleev Communications*. – 2021. – V. 31, Iss. 1. – P. 119–120. – DOI 10.1016/j.mencom.2021.01.037.
201. Ворошилов Ю.А. Стендовые испытания технологии совместного извлечения радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr из жидких высокоактивных отходов экстрагентом на основе краун-эфиров / Ю.А. Ворошилов, М.В. Логунов, К.В. Смольянихин, Н.Г. Яковлев // *Вопросы радиационной безопасности*. – 2013. – Т. 70, №2. – С. 23-33.
202. Нестеров С.В. Краун-эфиры в радиохимии. Достижения и перспективы / С.В. Нестеров // *Успехи химии*. – 2000. – Т. 69, №9. – С. 840-855. (Nesterov S.V. Crown ethers in radiochemistry. Advances and prospects / S.V. Nesterov // *Russian Chemical Review*. – 2000. – V. 69, № 9. – P. 769-782. – DOI 10.1070/RC2000v069n09ABEH000586).
203. Демченко Е.Л. Определение органических соединений, применяемых в экстракционной технологии фракционирования высокоактивных отходов / Е.Л. Демченко, Т.В. Кириллова, Н.А. Медведева, И.А. Казакова // *Аналитика и контроль*. – 2003. – Т. 7, №1. – С. 29-34.
204. Zakurdaeva O.A. Improved extraction-spectrophotometric method for determination of dicyclohexano-substituted crown ethers in aqueous solutions / O.A. Zakurdaeva, S.V. Nesterov // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2015. – V. 303, № 3. – P. 1737-1744. – DOI 10.1007/s10967-014-3799-1.
205. Fan J. Optimization of Synthetic Strategy of 4'4''(5'')-Di-tert-butyl-dibenzo-18-crown-6 Using Response Surface Methodology / J. Fan, C. Yi, X. Lan, B. Yang // *Organic Process Research & Development*. – 2013. – V. 17, №3. – P. 368–374.

206. Stott P.E. Modified crown ether catalysts. 2. Synthesis of alkanoyl-, aroyl-, α -hydroxyalkyl- and alkylbenzo and alkylcyclohexano crown ethers / P.E. Stott, J.S. Bradshaw, W.W. Parish, J.W. Cooper // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1980. – V. 45, №23. – P. 4716–4720.
207. Bai F. Synthesis of Alkyl Substituted Dicyclohexano-18-crown-6 Homologues for Strontium Extraction in HNO₃ / F. Bai, C. He, G. Chen [et al.] // *Energy Procedia*. – 2013. – V. 39. – P. 396-402. – DOI 10.1016/j.egypro.2013.07.228
208. Patent US 5 478 953, Process for the preparation of cis-syn-cis-4,4' (5')-[di-*t*-butyldicyclohexano]-18-crown-6: filed 03.11.1994 : published 26.12.1995 / Gula M.J., Bartsch R.A., <https://patentimages.storage.googleapis.com/d1/dc/aa/0645f19252d10a/US5478953.pdf>.
209. А. с. СССР № 981318, МПК C07D323/00. Способ получения производных 2,5,8,15,18,21-гексаоксатрицикло/20,4,0,09,14/гексакозана: заявл. 31.07.1981 : опубл. 15.12.1982 / Царенко Н.А., Якшин В.В., Бебих Г.Ф., Жукова Н.Г.; Бюл. изобр. №46.
210. Mcdowell W.J. Crown Ethers as Solvent Extraction Reagents: Where do We Stand? / W.J. Mcdowell // *Separation Science and Technology*. – 1988. – V. 23, Iss. 12-13. – P. 1251-1268. – DOI 10.1080/01496398808075628.
211. Horwitz E.P. A Novel Strontium Selective Extraction Chromatographic Resin / E.P. Horwitz, R. Chiarizia, M.L. Dietz // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. – 1992. – V. 10, Iss. 2. – P. 313-336. – DOI 10.1080/07366299208918107.
212. Kudo T. Adsorption Behavior of Sr(II) from High-level Liquid Waste using Crown Ether with Ionic Liquid Impregnated Silica Adsorbent / T. Kudo, T. Ito, S.-Y. Kim // *Energy Procedia*. – 2017. – V. 131. – P. 189–194. – DOI 10.1016/j.egypro.2017.09.426.
213. Wang Y. Development of chromatographic process for the dynamic separation of ⁹⁰Sr from high level liquid waste through breakthrough curve simulation and thermal analysis / Y. Wang, Y. Wen, C. Mao [et al.] // *Separation and Purification Technology*. – 2022. – V. 282, Part B. – art. number 120103. – DOI 10.1016/j.seppur.2021.120103.
214. Sharma J.N. Separation of strontium from a highly saline high level liquid waste solution using di-*tert*-butyldicyclohexano-18-crown-6 + isodecyl alcohol/*n*-dodecane solvent / J.N.

Sharma, P.S. Dhami, P.P. Jagasia [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2019. – V. 229. – art. number 115502 – DOI 10.1016/j.seppur.2019.04.032.

215. Zakurdaeva O.A. An ESR study of radiation-chemical transformation of 4,4'(5')-di-(*tert*-butylcyclohexano)-18-crown-6 and its solution in 1-octanol at 77 K / O.A. Zakurdaeva, S.V. Nesterov, V.I. Feldman // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2010. – V. 284, Iss. 3. – P. 641-645. – DOI 10.1007/s10967-010-0529-1.

216. Zakurdaeva O.A. Radiation Chemical Synthesis of Polyethylene Oxide Hydrogel Containing DCH18C6 Crown Ether: A New Approach / O.A. Zakurdaeva, S.V. Nesterov, V.I. Feldman // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2004. – V. 261, № 2. – P. 245-248. – DOI 10.1023/B:JRNC.0000034854.60892.d4.

217. Zakurdaeva O.A. Radiation-chemical synthesis of poly(vinyl alcohol) hydrogel containing dicyclohexano-18-crown-6 / O.A. Zakurdaeva, S.V. Nesterov, N.A. Shmakova, G.K. Semenova, E.O. Sozontova, V.I. Feldman // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2007. – V. 265, № 1. – P. 356-361. – DOI 10.1016/j.nimb.2007.09.003.

218. Zakurdaeva O.A. Radiolysis of aqueous solutions of poly(vinyl alcohol) at 77 K / O.A. Zakurdaeva, S.V. Nesterov, V.I. Feldman // Radiation Physics and Chemistry. – 2010. – V. 79, № 8. – P. 876-879.

219. Zakurdaeva O.A. Radiation-chemical synthesis of crown-containing poly(ethylene oxide) hydrogels. Swelling behavior and crown ether retention / O.A. Zakurdaeva, S.V. Nesterov, N.A. Shmakova, V.I. Feldman // Radiation Physics and Chemistry. – 2008. – V. 77, №1. – P. 23-28.

220. Патент № 2232784 Российская Федерация, МПК С 08 L 101/00, С 08 J 3/075, В 01 J 20/26, С 08 J 3/28. Полимерный гидрогель и способ его получения : заявл. 11.11.2002 : опубл. 20.07. 2004 / Нестеров С.В., Фельдман В.И., Иванченко В.К.; Бюл. № 20. https://patents.s3.yandex.net/RU2232784C1_20040720.pdf.

221. Zakurdaeva O.A. Radiolysis of aqueous DCH18C6 solutions at 77K / O.A. Zakurdaeva, S.V. Nesterov, V.I. Feldman // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2009. – V. 279, № 2. – P. 647-653.

222. Faucitano A. The mechanism of gamma-radiolysis of polymethylene, polypropylene and poly-n-butylene oxides: An ESR investigation / A. Faucitano, A. Buttafava, F. Martinotti [et al.] // *Radiation Physics and Chemistry*. – 1992. – V. 40, Iss. 5. – P. 347-355.
223. Izatt R.M. Thermodynamic and kinetic data for cation-macrocyclic interaction / R.M. Izatt, J.S. Bradshaw, S.A. Nielsen [et al.] // *Chemical Reviews*. 1985. – V. 85, Iss. 4. – P. 271–339. – DOI 10.1021/cr00068a003.
224. Ross F. Selected specific rates of reactions of transients from water in aqueous solution. III. Hydroxyl radical and perhydroxyl radical and their radical ions / F. Ross, A.B. Ross // *NSRDS-NBS59*, Washington: National Bureau of Standards. – 1977. – P. 130. – DOI 10.2172/6635906. 2.178.
225. Stafford J.W. The radiation induced reactions of aqueous polyethylene oxide solutions. IV. Effect of additives as selective scavengers / J.W. Stafford // *Die Makromolekulare Chemie*. – 1970. – V. 134. – P. 99–111.
226. Пунтежис С.А. Стабилизация электронов в γ -облученном при 77 К кристаллическом льду с добавками спирта / С.А. Пунтежис, Б.Г. Ершов, А.К. Пикаев // *Химия Высоких Энергий*. – 1970. – Т. 4, №2. – С. 187-188.
227. Hase H. ESR study on radiation chemical processes in polyvinyl alcohol films at 77 K / H. Hase, H. Yamaoka // *Radiation Effects*. – 1973. – V. 19, Iss. 3. – P. 195-197.
228. Takui T. MCD and ESR studies of trapped electrons in γ -irradiated poly(vinyl alcohol) films / T. Takui, Y. Waka, H. Kawakami, K. Itoh // *Chemical Physics Letters*. – 1975. – V. 35, Iss. 4. – P. 465-468.
229. Vyas C.K. Perchloric acid: A promising medium for the chromatographic separation of ^{90}Y from ^{90}Sr / C.K. Vyas, P.M. Joshirao, V.K. Manchanda // *Separation and Purification Technology*. – 2014. – V. 124. – P. 179–185.
230. Saha D. Studies on purification of ^{89}Sr from irradiated yttria target by multi-column extraction chromatography using DtBuCH18-C-6/XAD-7 resin / D. Saha, J. Vithya, R. Kumar, M. Joseph // *Radiochimica Acta*. – 2019. – V. 107. – P. 479–487. – DOI 10.1515/ract-2018-2997.

231. Jianchen W. Hot test of partitioning strontium from high-level liquid waste (HLLW) by dicyclohexano-18-crown-6 (DCH18C6) / W. Jianchen, S. Chongli // *Radiochimica Acta*. – 2001. – V. 89, Iss. 3. – P. 151-154.
232. Dileep C.S. Estimation of ^{90}Sr in reprocessing streams using pre-packed extraction chromatographic column of 4,4'(5')-bis(tert-butylcyclohexano)-18-crown-6 impregnated on amberlite XAD-7 / C.S. Dileep, P. Jagasia, S.K. Das [et al.] // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2013. – V. 298, Iss. 1. – P. 105–110. – DOI 10.1007/s10967-013-2534-7.
233. GM460 PID RESPONSE FACTORS. <https://tsi.com/getmedia/1dc5a096-2de4-43cc-9544-1bb30778ddd2/GM460-PID-Response-Factor-List?ext=.pdf>
234. Horne G.P. Does addition of 1-octanol as a phase modifier provide radical scavenging radioprotection for N,N,N',N'-tetraoctyldiglycolamide (TODGA)? / G.P. Horne, C.A. Zarzana, C. Rae [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2020. – V. 22. – P. 24978–24985. – DOI 10.1039/d0cp04310a.
235. Simic M. Pulse radiolysis study of alcohols in aqueous solution / M. Simic, P. Neta, E. Hayon // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1969. – V. 73, Iss. 11. – P. 3794–3800. – DOI 10.1021/j100845a038.
236. Teplý J. The radiolysis of alcohols at low temperatures—II. The precursors of hydrogen in glassy alcohols up to n-hexanol including allyl alcohol. The hydrogen formation in irradiated glassy alcohols at 77 K / J. Teplý, I. Janovský, A. Habersbergerová, L. Karasová // *International Journal for Radiation Physics and Chemistry*. – 1970. – V. 2, Iss. 1. – P. 21–30. – DOI 10.1016/0020-7055(70)90012-4.
237. Yu C.H. Radiation stability and analysis of radiolysis product of 1-octanol / C.H. Yu, J.W. Zhang, J. Dai [et al.] // *Acta Physico-Chimica Sinica*. – 2010. – V. 26, N4. – P. 988-992.
238. Kumar A. Thermodynamics of strontium extraction using substituted crown ethers in mixtures of aliphatic alcohols / A. Kumar, P.K. Mohapatra, P.N. Pathak, V.K. Manchanda // *Radiochimica Acta*. – 2000. – V. 88, Iss. 12. – P. 885-888.
239. Raut D.R. Role of diluent on the extraction and transport of strontium using 4,4,(5')di-tertbutyldicyclohexano-18-crown-6 (DTBCH18C6) as the extractant / D.R. Raut, P.K.

Mohapatra, V.K. Manchanda // *Radiochimica Acta*. – 2009. – V. 97, Iss. 10. – P. 565-570. – DOI 10.1524/ract.2009.1660.

240. Zhang A. SPEC Process III. Synthesis of a macroporous silica-based crown ether-impregnated polymeric composite modified with 1-octanol and its adsorption capacity for Sr(II) ions and some typical co-existent metal ions / A. Zhang, C. Chen, Z. Chai, M. Kumagai // *Adsorption Science and Technology*. – 2008. – V. 26, Iss. 9. – P. 705-720. – DOI 10.1260/026361708788251358.

241. Zakurdaeva O.A. Radical intermediates of low temperature radiolysis of di-tert-butylcyclohexano-18-crown-6/1-octanol extractant / O.A. Zakurdaeva, S.V. Nesterov, V.I. Feldman // *Radiochimica Acta*. – 2013. – V. 101, №1. – P. 51-56. – DOI 10.1524/ract.2013.1993.

242. Bennett J.E. Trapped electrons produced by the deposition of alkali-metal atoms on ice and solid alcohols at 77 K. Part II. Chemical reactions during thermal and photolytic bleaching / J. E. Bennett, B. Mile, A. Thomas // *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*. – 1967. – P. 1399-1403.

243. Hama Y. ESR studies of n-alkane diols irradiated by γ -rays: identification of radicals and mechanism of radical migration / Y. Hama, K. Hamanaka, T. Horiuchi // *Radiation Physics and Chemistry*. – 1979. – V. 13, Iss. 1-2. – P. 13-19.

244. Samskog P.O. Localized electrons in 1,8-octanediol crystals studied by ESR spectroscopy and pulse radiolysis / P.O. Samskog, A. Lund, G. Nilsson // *Chemical Physics Letters*. – 1981. – V. 79, Iss. 3. – P. 447-451.

245. Sargent F.P. The detection of alkoxy and other radicals in the gamma radiolysis of alcohols by an electron spin resonance and spin trapping method / F.P. Sargent, E.M. Gardy // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1974. – V. 52, №21. – P. 3645-3650.

246. Junk P.C. A structural study of calcium, strontium and barium crown ether complexes / P.C. Junk, J.W. Steed // *Journal of Coordination Chemistry*. – 2007. – V. 60, №10. – P. 1017-1028. – DOI 10.1080/00958970600990226.

247. Gámez F. Vibrational study of isolated 18-crown-6 ether complexes with alkaline-earth metal cations / F. Gámez, P. Hurtado, B. Martínez-Haya [et al.] // International Journal of Mass Spectrometry. – 2011. – V. 308, Iss. 2-3. – P. 217–224. – DOI 10.1016/j.ijms.2011.06.015.
248. Al-Kahtani A.A. Conformational and vibrational analysis of 18-crown-6–alkali metal cation complexes / A.A. Al-Kahtani, N.A. Al-Jallal, A.A. El-Azhary // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2014. – V. 132. – P. 70–83. – DOI 10.1016/j.saa.2014.04.170.
249. Catton R.C. Unstable intermediates. Part LIV. An electron spin resonance study of γ -irradiated strontium chloride / R.C. Catton, M.C.R. Symons // Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical. – 1968. – P. 2155-2158. – DOI 10.1039/J19680002155.
250. Catton R.C. Unstable intermediates. Part LVIII. An electron spin resonance study of γ -irradiated group IIA chloride hydrates / R.C. Catton, M.C.R. Symons // Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical. – 1969. – P. 446-451. – DOI 10.1039/J19690000446.
251. Roberts B.P. Long-range proton hyperfine splittings in the epr spectra of cyclohexyl and alkylcyclohexyl radicals: ring inversion in the cyclohexyl radical / B.P. Roberts, A.J. Steel // Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2. – 1992. – P. 2025–2029. – DOI 10.1039/P29920002025.
252. Camaioni D.M. Conformational Effects in the Electron Paramagnetic Resonance Spectra of Cyclohexanonyl Radicals in Adamantane / D.M. Camaioni, D.W. Pratt // Journal of the American Chemical Society. – 1972. – V. 94. – P. 9258-9260.
253. Walter H.F. Conformational Analysis by EPR Spectroscopy. 3. Radicals Derived from Cyclohexanone / H.F. Walter, W.T. Beaudry, D.M. Camaioni, D.W. Pratt // Journal of the American Chemical Society. – 1985. – V. 107. – P. 793-800.
254. Ohmae T. Conformation and Reaction of Stereoisomeric Radicals Trapped in Irradiated *cis*- and *trans*-Cyclohexane-1,2-diol / T. Ohmae, H. Sakurai, S. Ohnishi [et al.] // The Journal of Chemical Physics. – 1967. – V. 46. – P. 1865–1869. – DOI 10.1063/1.1840946.

255. Berry R.S. Absorption spectrum of gaseous F and electron affinities of the halogen atoms / R.S. Berry, C.W. Reimann // *The Journal of Chemical Physics*. – 1963. – V. 38. – P. 1540-1543. – DOI 10.1063/1.1776916.
256. Shkrob I.A. Radiation induced redox reactions and fragmentation of constituent ions in ionic liquids. 1. Anions / I.A. Shkrob, T.W. Marin, S.D. Chemerisov [et al.] // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2011. – V. 115. – P. 3872–3888.
257. Dietz M.L. Isomer effects in the extraction of metal ions from acidic nitrate media by dicyclohexano-18-crown-6 / M.L. Dietz, A.H. Bond, M. Clapper, J.W. Finch // *Radiochimica Acta*. – 1999. – V. 85. – P. 119–130. – DOI 10.1524/ract.1999.85.34.119.
258. Bond A.H. Synergistic solvent extraction of alkaline earth cations by mixtures of Dinonylphosphoric Acid and Stereoisomers of Dicyclohexano-18-crown-6 / A.H. Bond, R. Chiarizia, V.J. Huber et al. // *Analytical Chemistry*. – 1999. – V. 71. – P. 2757–2765. – DOI 10.1021/ac9900681.
259. Takeuchi H. Raman spectra and conformations of dibenzo- and dicyclohexano-18-crown-6 / H. Takeuchi, T. Arai, I. Harada // *Journal of Molecular Structure*. – 1990. – V. 223. – P. 355-364. – DOI 10.1016/0022-2860(90)80479-4.
260. Matsuura H. Intrachain Force Field and Normal Vibrations of Polyethylene Glycol / H. Matsuura, T. Miyazawa // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1968. – V. 41, Iss. 8. – P. 1798–1808. – DOI 10.1246/bcsj.41.1798.
261. Ogawa J. Vibration Spectra and Rotational Isomerism of Chain Molecules. V. 2,5-Dioxahexane, 2,5-Dithiahexane, and 2-Oxa-5-thiahexane / J. Ogawa, M. Ohta, M. Sakaribara [et al.] // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1977. – V. 50, Iss. 3. – P. 650-660. – DOI 10.1246/bcsj.50.650.
262. Раевский О.А. Строение и некоторые физико-химические характеристики комплекса дибензо-18-краун-6 с хлоридом кальция / О.А. Раевский, А.В. Ярков, В.Е. Зубарева [и др.] // *Журнал органической химии* – 1984 – Т. 54, № 12 – С. 2760–2764.

263. Miller F.A. The infrared and Raman spectra of cyclohexane and cyclohexane-d₁₂ / F.A. Miller, H.R. Golob // *Spectrochimica Acta*. – 1964. – V. 20. – P. 1517-1530. – DOI 10.1016/0371-1951(64)80133-8.
264. Siegel S. Observations of the thermal behavior of radicals in gamma-irradiated ice / S. Siegel, L.H. Baum, S. Skolnik, J.M. Flournoy // *The Journal of Chemical Physics*. – 1960. – V. 32. – P. 1249–1256. – DOI 10.1063/1.1730883.
265. Adrian F.J. ESR spectrum of HO₂ in argon at 4.2 K / F.J. Adrian, E.L. Cochran, V.A. Bowers // *The Journal of Chemical Physics*. – 1967. – V. 47. – P. 5441–5442. – DOI 10.1063/1.1701813.
266. Catton R.C. ClOH[•] radical: electron spin resonance evidence from γ -irradiated barium chloride hydrate / R.C. Catton, M.C.R. Symons // *Chemical Communications*. – 1968. – P. 1472-1472. – DOI 10.1039/C19680001472.
267. Feldman V. Stabilisation and reactions of aliphatic radical cations produced by fast electron irradiation in solid argon matrices / V. Feldman, F. Sukhov, A. Orlov, I. Tyulpina // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2003. – V. 5. – P. 1769-1774. – DOI 10.1039/B300111C.
268. Berzinsh U. 1995. Isotope shift in the electron affinity of chlorine / U. Berzinsh, M. Gustafsson, D. Hanstorp [et al.] // *Physical Review A*. – V. 51. – P. 231–238. – DOI 10.1103/physreva.51.231.
269. Baker A.D. Orbital levels of crown ethers and related macrocycles studies by ultraviolet photoelectron spectroscopy: Relationship to complexation studies / A.D. Baker, G.H. Armen, S. Funaro // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 1983. – V. 11. – P. 2519-2523. – DOI 10.1039/DT9830002519.
270. Glendening E.D. An Ab Initio Investigation of the Structure and Alkaline Earth Divalent Cation Selectivity of 18-Crown-6 / E.D. Glendening, D. Feller // *Journal of the American Chemical Society*. – 1996. – V. 118. – P. 6052–6059. – DOI 10.1021/ja960469n.
271. Dobrokhotova Z.V. Interaction of 18-crown-6 with yttrium chloride: inner-sphere transformations of complexes under conditions of solid-state thermolysis / Z.V. Dobrokhotova,

S.P. Petrosyants, A.B. Ilyukhin, V.M. Novotortsev // Russian Chemical Bulletin. – 2012. – V. 61. – P. 2056–2064. – DOI 10.1007/s11172-012-0287-z.

272. Kim D.J. Effective ionic radius of Y^{3+} determined from lattice parameters of fluorite-type HfO_2 and ZrO_2 solid solutions / D.J. Kim, S.H. Hyun, S.G. Kim, M. Yashima // Journal of the American Ceramic Society. – 1994. – V. 77. – P. 597-599. – DOI 10.1111/j.1151-2916.1994.tb07035.x.

273. Wei Y.Y. Crown ether complexes of alkaline-earth metal ions. III. Structures of 1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane (18-crown-6) complexed with magnesium and barium thiocyanates / Y.Y. Wei, B. Tinant, J.-P. Declercq [et al.] // Acta Crystallographica Section C. – 1988. – V. C44. – P. 77-80. – DOI 10.1107/S0108270187009119.

274. Rayner-Canham G., Overton T. Descriptive Inorganic Chemistry. – 5th Edition. – New York: W. H. Freeman and Company, 2010. – P. 650 (Appendix 2, A-13 и A-14).

275. Matsuura H. Vibrational analysis of molten poly(ethylene glycol) / H. Matsuura, T. Miyazawa // Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics. – 1969. – V. 7. – P. 1735-1744. – DOI 10.1002/pol.1969.160071009.

276. Smith B.C. The C-O Bond III: Ethers by a Knockout Spectroscopy. – 2017. – V. 32, №5. – P. 22–26. <http://www.spectroscopyonline.com/c-o-bond-iii-ethers-knockout>.

277. Blondel C. High-resolution determination of the electron affinity of fluorine and bromine using crossed ion and laser beams / C. Blondel, P. Cacciani, C. Delsart, R. Trainham // Physical Review A. – 1989. – V. 40. – P. 3698–3701. – DOI 10.1103/physreva.40.3698.

278. Peláez R.J. Pulsed photodetachment microscopy and the electron affinity of iodine / R.J. Peláez, C. Blondel, C. Delsart, C. Drag // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. – 2009. – V. 42. – art. number 125001. – DOI 10.1088/0953-4075/42/12/125001.

279. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon // Acta Crystallographica Section A. – 1976. – V. A32. – P. 751-767. – DOI 10.1107/S0567739476001551.

280. Straka M. Toward a Greenish Nuclear Fuel Cycle: Ionic Liquids as Solvents for Spent Nuclear Fuel Reprocessing and Other Decontamination Processes for Contaminated Metal

Waste / M. Straka // Physical Sciences Reviews. – 2016. – V. 1. – P. 1-11. – DOI 10.1515/psr-2016-0074.

281. Le Rouzo G. Anion Effect on Radiochemical Stability of Room-Temperature Ionic Liquids under Gamma Irradiation / G. Le Rouzo, C. Lamouroux, V. Dauvois [et al.] // Dalton Transactions. – 2009. – V. 31. – P. 6175–6184.

282. Ao Y.-Y. Identification of Radiolytic Products of [C₄mim][PF₆] under γ -Irradiation / Y.-Y. Ao, M. Xu, J. Peng [et al.] // Journal of Nuclear Science and Technology. – 2015. – V. 26. – art. number 030302.

283. Yuan L. Identification of the radiolytic product of hydrophobic ionic liquid [C₄mim][NTf₂] during removal of Sr²⁺ from aqueous solution / L. Yuan, C. Xu, J. Peng [et al.] // Dalton Transactions. – 2009. – V. 38. – P. 7873-7875. – DOI 10.1039/b911026g.

284. Huang W. Fluoride ion yield and absorption spectral analysis of irradiated imidazolium-based room-temperature ionic liquids / W. Huang, S. Chen, Y. Liu [et al.] // Radiation Physics and Chemistry. – 2011. – V. 80, Iss. 4. – P. 573–577. – DOI 10.1016/j.radphyschem.2010.12.012.

285. Chaumont A. Strontium Nitrate Extraction to Ionic Liquids by a Crown Ether: A Molecular Dynamics Study of Aqueous Interfaces with C₄mim⁺- vs C₈mim⁺-Based Ionic Liquids / A. Chaumont, G. Wipff // The Journal of Physical Chemistry B. – 2010. – V. 114. – P. 13773–13785.

286. Ortiz D. Electrolytes Ageing in Lithium-Ion Batteries: A Mechanistic Study from Picosecond to Long Timescales / D. Ortiz, I.J. Gordon, J.-P. Baltaze [et al.] // ChemSusChem. – 2015. – V. 8. – P. 3605–3616. – DOI 10.1002/cssc.201500641.

287. Gutsev G.L. Structure and stability of BF₃*F and AlF₃*F superhalogens / G.L. Gutsev, P. Jena, R.J. Bartlett // Chemical Physics Letters. – 1998. – V. 292. – P. 289–294.

288. Matsumoto K. Electrochemical Properties of the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Difluorophosphate as an Electrolyte for Electric Double-Layer Capacitors / K. Matsumoto, R. Hagiwara // Journal of The Electrochemical Society. – 2010. – V. 157. – P. A578–A581.

289. Goebbert D.J. A theoretical study of boron tetrahalides: Structures and electron affinities / D. J. Goebbert // *Computational and Theoretical Chemistry*. – 2011. – V. 976, Iss. 1-3. – P. 201–208.
290. Ortiz D. Role of PF_6^- in the Radiolytical and Electrochemical Degradation of Propylene Carbonate Solutions / D. Ortiz, I.J. Gordon, S. Legand [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2016. – V. 326. – P. 285–295.
291. Morton J.R. The EPR Spectrum of PF_4 in Irradiated NH_4PF_6 / J.R. Morton // *Canadian Journal of Physics*. – 1963. – V. 41, №4. – P. 706-708.
292. Patten F.W. Radiation Induced Paramagnetic Defect Centers in Sodium Fluoroborate Single Crystals / F.W. Patten // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 1973. – V. 18. – P. 112-114.
293. Mishra S.P. The Radicals PF_4 and PF_5^- / S.P. Mishra, M.C.R. Symons // *J Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1974. – V. 7. – P. 279-280.
294. Boate A.R. ESR spectra of fluorine-containing radicals of phosphorus and arsenic / A.R. Boate, A.J. Colussi, J.R. Morton, K.F. Preston // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 1976. – V. 37. – P. 135-137.
295. Hudson R.L. The ESR Spectrum and Structure of BF_3^- / R.L. Hudson, F. Williams // *The Journal of Chemical Physics*. – 1976. – V. 65. – P. 3381–3382.
296. Morton J.R. EPR Spectra in Gamma-Irradiated KPF_6 and KAsF_6^* / J.R. Morton, K.F. Preston, S.J. Strach // *Journal of Magnetic Resonance*. – 1980. – V. 37, Iss. 2. – P. 321–330.
297. Dale J. Macrocyclic Oligo-Ethers Related to Ethylene Oxide / J. Dale, P.O. Kristiansen // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1972. – V. 26. – P. 1471–1478.
298. Mikhailov Yu.N. Conformational Rearrangement of 18-Crown-6 upon the Formation of Aquanitratouranyl Complexes: The Refinement of Crystal and Molecular Structures for $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 18\text{C}6$ / Yu.N. Mikhailov, L.B. Sveshnikova, A.S. Kanishcheva, V.I. Belomestnykh, A.V. Churakov // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2009. – V. 54. – P. 1895–1901.

299. Li H. Vibrational spectra of some crown ether complexes of manganese (II) halides / H. Li, T. Jiang, I. S. Butler // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 1989. – V. 20. – P. 569-574.
300. Bulhl M. Hydronium ion complex of 18-Crown-6: Theory confirms three “normal” linear hydrogen bonds / M. Bulhl, R. Ludwig, R. Schurhammer, G. Wipff // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2004. – V. 108. – P. 11463-11468.
301. Buffeteau T. Infrared spectroscopy of ionic liquids: quantitative aspects and determination of optical constants / T. Buffeteau, J. Grondin, J.-C. Lassègues // *Applied Spectroscopy*. – 2010. – V. 64, Iss. 1. – P. 112-119. – DOI 10.1366/000370210790572089.
302. Logunov M.V. Radiation Resistance of a Series of Organophosphorus Extractants / M.V. Logunov, Yu.A. Voroshilov, N.P. Starovoitov [et al.] // *Radiochemistry*. – 2006. – V. 48. – P. 55–61. – DOI 10.1134/S1066362206010127.
303. Kwasnik W. Fluorine compounds. In *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*; Brauer G., Ed. – New York: Academic Press, 1963. – V. 1. – P. 234.
304. Luo H. A Striking Effect of Ionic-Liquid Anions in the Extraction of Sr^{2+} and Cs^{+} by Dicyclohexano-18-Crown-6. H. Luo, S. Dai, P. V. Bonnesen [et al.] // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. – 2006. – V. 24, Iss. 1. – P. 19-31. – DOI 10.1080/07366290500388624.
305. Swatloski R.P. Ionic liquids are not always green: hydrolysis of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate / R.P. Swatloski, J.D. Holbrey, R.D. Rogers // *Green Chemistry*. – 2003. – V. 5, №4. – P. 361–363. – DOI 10.1039/b304400a.
306. Freire M.G. An overview of the mutual solubilities of water–imidazolium-based ionic liquids systems / M.G. Freire, L.M.N.B.F. Santos, A.M. Fernandes, J.A.P. Coutinho, I.M. Marrucho // *Fluid Phase Equilibria*. – 2007. – V. 261. – P. 449–454. – DOI 10.1016/j.fluid.2007.07.033.
307. Archer D.G. Enthalpy of solution of 1-octyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate in water and in aqueous sodium fluoride / D.G. Archer, J.A. Widegren, D.R. Kirklin, J.W. Magee // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2005. – V. 50, Iss. 4. – P. 1484-1491.
308. Kato H. Relative Hydrophobicity and Hydrophilicity of Some “Ionic Liquid” Anions Determined by the 1-Propanol Probing Methodology: A Differential Thermodynamic Approach

/ H. Kato, K. Nishikawa, Y. Koga // The Journal of Physical Chemistry B. – 2008. – V. 112, №9. – P. 2655–2660. – DOI 10.1021/jp710867s.

309. Terborg L. Ion chromatographic determination of hydrolysis products of hexafluorophosphate salts in aqueous solution / L. Terborg, S. Nowak, S. Passerini [et al.] // Analytica Chimica Acta. – 2012. – V. 714. – P. 121–126.

310. Takahashi T. Extraction Behavior of Sr (II) from High-Level Liquid Waste using Ionic Liquid Extraction System with DtBuCH18C6 / T. Takahashi, T. Ito, S.-Y. Kim // Energy Procedia. – 2017. – V. 131. – P. 170–177. – DOI 10.1016/j.egypro.2017.09.462.

311. Якшин В.В. Разделение цезия и стронция краун-эфирами в присутствии бис(трифторметилсульфонил)имида лития / В.В. Якшин, Н.А. Царенко, А.М. Кощев, А.М. Стрельникова, А.Ю. Цивадзе // Доклады АН. – 2013. – Т. 450. – С. 682–684. – DOI 10.1134/s0012500813060062.

312. Ананьев А.В. Извлечение цезия краун-эфирами в процессах экстракции в присутствии активирующих добавок / А.В. Ананьев, Н.А. Царенко, А.М. Стрельникова, А.М. Кощев, А.Ю. Цивадзе // Известия АН, Серия химическая. – 2014. – Т. 6. – С. 1308–1311. – DOI 10.1007/s11172-014-0595-6.

313. Wankowski J.L. Ionic Liquid (IL) Cation and Anion Structural Effects on Metal Ion Extraction into Quaternary Ammonium-based ILs / J. L. Wankowski, M.L. Dietz // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2015. – V. 34, №1. – P. 48–59. – DOI 10.1080/07366299.2015.1110410.

314. Shkrob I.A. Toward Radiation-Resistant Ionic Liquids. Radiation Stability of Sulfonyl Imide Anions / I.A. Shkrob, T.W. Marin, S.D. Chemerisov [et al.] // The Journal of Physical Chemistry B. – 2012. – V. 116. – P. 9043–9055. – DOI 10.1021/jp302151c.

315. Аллаяров С.Р. Спектры ЭПР трифторметильных радикалов, образующихся в ходе твердофазного фотораспада долгоживущих радикалов перфтор-2,4-диметил-3-этилпент-3-ила / С.Р. Аллаяров, А.И. Михайлов // Известия АН, Серия химическая. – 2001. – Т. 50, № 7. – С. 1142–1144.

316. Ayscough P.B. Electron spin resonance spectra of γ -irradiated sulphones and polysulphones / P.B. Ayscough, K.J. Ivin, J.H. O'Donnell // Transactions of the Faraday Society. – 1965. – V. 61. – P. 1110-1117. – DOI 10.1039/TF9656101110.
317. Razskazovskii Yu.V. Two Pathways of SO_2 Addition to Carbon-Centered Free Radicals Grafted to a Silica Surface: Sulfonyl and Oxysulfinyl Radical Formation / Yu.V. Razskazovskii, M.V. Roginskaya, M.Ya. Mel'nikov // The Journal of Physical Chemistry. – 1994. – V. 98. – P. 12003-12007. – DOI 10.1021/j100097a028.
318. Sevilla M.D. The Formation and Structure of the Sulfoxyl Radicals $\text{RSO}\cdot$, $\text{RSOO}\cdot$, $\text{RSO}_2\cdot$, and $\text{RSO}_2\text{OO}\cdot$ from the Reaction of Cysteine, Glutathione and Penicillamine Thiyl Radicals with Molecular Oxygen / M.D. Sevilla, V. Becker, M. Yan // International Journal of Radiation Biology. – 1990. – V. 57, Iss. 1. – P. 65-81. – DOI 10.1080/09553009014550351.
319. Баннов С.И. Состав и свойства парамагнитных центров в облученном нитрате бария / С.И. Баннов, М.Б. Миклин // Химия Высоких Энергий. – 1997. – Т. 31, № 4. – С. 264-266.
320. Harrison, L.G. Electron spin resonance studies of decomposition intermediates in strontium and barium nitrates, including pyrolytically produced NO_3^{2-} / L.G. Harrison, H.N. Ng // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. – 1973. – V. 69. – P. 1432-1439. – DOI 10.1039/F19736901432.
321. Žďěnský K. Paramagnetic resonance of NO_3^{2-} in two isostructural cubic crystals of lead nitrate and strontium nitrate / K. Žďěnský, Z. Šroubek // Physica Status Solidi (B): Basic Research. – 1964. – V. 7, № 1. – P. 167-172. – DOI 10.1002/pssb.19640070115.
322. Баннов, С.И. Образование и свойства радикалов в облученных нитратах лития, рубидия и цезия / Баннов, С.И., Невоструев, В.А. // Химия Высоких Энергий. – 1997. – Т. 31, №3. – С. 203–206.
323. Bannov S.I. Formation and properties of NO_3^{2-} , NO_3 and ONOO radicals in nitrate-containing matrices / S.I. Bannov, V.A. Nevostuev // Radiation Physics and Chemistry. – 2003. – V. 68, № 5. – P. 917–924. – DOI 10.1016/S0969-806X(03)00013-6.
324. Пак В.Х. Закономерности образования и гибели радикалов в нитрате калия / В.Х. Пак, В.А. Невоструев // Химия Высоких Энергий. – 2000. – Т. 34, № 4. – С. 289-294.

325. Weaver A. Examination of the $^2A'_2$ and $^2E''$ states of NO_3 by ultraviolet photoelectron spectroscopy of NO_3^- / A. Weaver, D.W. Arnold, S.E. Bradforth, D.M. Neumark // *The Journal of Chemical Physics*. – 1991. – V. 94. – P. 1740–1751. – DOI 10.1063/1.459947.
326. Davidson J.A. The NO_3 radical decomposition and NO_3 scavenging in the troposphere / J.A. Davidson, C.A. Cantrell, R.E. Shetteret [et al.] // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. – 1990. – V. 95, № D9. – P. 13963–13969.
327. Mikhaylichenko K., Unimolecular decomposition of NO_3 : The $\text{NO} + \text{O}_2$ threshold regime / K. Mikhaylichenko, C. Riehn, L. Valachovic [et al.] // *The Journal of Chemical Physics*. – 1996. – V. 105, № 16. – P. 6807-6817.
328. Balcerzyk A. Picosecond pulse radiolysis study of highly concentrated nitric acid solutions: Formation mechanism of $\cdot\text{NO}_3$ radical / A. Balcerzyk, A.K. El Omar, U. Schmidhammer et al // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2012.116 (27), 7302–7307.
329. Katsumura Y. Pulse radiolysis study of aqueous nitric acid solutions: formation mechanism, yield, and reactivity of NO_3 radical / Y. Katsumura, P.Y. Jiang, R. Nagaishi [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1991. – V. 95, № 11. – P. 4435–4439.
330. Cook A.R., Reducing radicals in nitrate solutions. The NO_3^{2-} system revisited. Cook, A.R., Dimitrijevic, N., Dreyfus, B.W., Meisel, D., Curtiss, L.A., Camaioni, D.M. // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2001. – V. 105, № 14. – P. 3658-3666.
331. Garvey S.L. Effect of aqueous phase anion on the mode of facilitated ion transfer into room-temperature ionic liquids / S.L. Garvey, C.A. Hawkins, M.L. Dietz // *Talanta*. – 2012. – V. 95. – P. 25– 30. – DOI 10.1016/j.talanta.2012.03.032.
332. Shirasaki K. Sr(II) extraction by crown ether in HFC: entropy driven mechanism through H_2PFTOUD / K. Shirasaki, M. Nagai, M. Nakase [et al.] // *RSC Advances*. – 2022. – Vol. 12. – P. 26922-26933. – DOI 10.1039/D2RA04411K.
333. Якшин В.В. Экстракция азотной кислоты полиэфирами / Якшин В.В., В.М. Абашкин, Н.Г. Жукова, Н.А. Царенко, Б.Н. Ласкорин // *Доклады АН СССР, Серия хим.* – 1979. – Т. 247. – С. 1398-1401.

334. Favre-Réguillon A. Insights in uranium extraction from spent nuclear fuels using dicyclohexano-18-crown-6 – Fate of rhenium as technetium homolog / A. Favre-Réguillon, M. Draye, G. Cote, K.R. Czerwinsky // *Separation and Purification Technology*. – 2019. – V. 209. – P. 338-342. – DOI 10.1016/j.seppur.2018.07.034.
335. Khan P.N. Experimental and theoretical studies (DFT) on technetium extraction as HTcO_4 using dicyclohexano-18-crown-6 in a blend of isodecyl alcohol and n-dodecane from acidic medium / P.N. Khan, P. Sinharoy, A. Bhattacharyya // *Progress in Nuclear Energy*. – 2023. – V. 160. – art. number 104684. – DOI 10.1016/j.pnucene.2023.104684.

ПРИЛОЖЕНИЕ

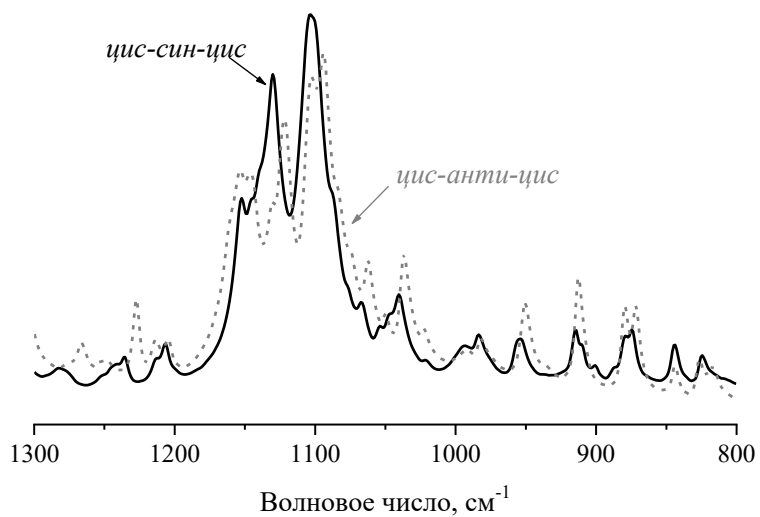


Рисунок П1 – ИК-спектры *цис-син-цис* (сплошная линия) и *цис-анти-цис* (пунктирная линия) изомеров ДЦГ18К6 (вазелиновое масло, показана область 1300-800 см^{-1})

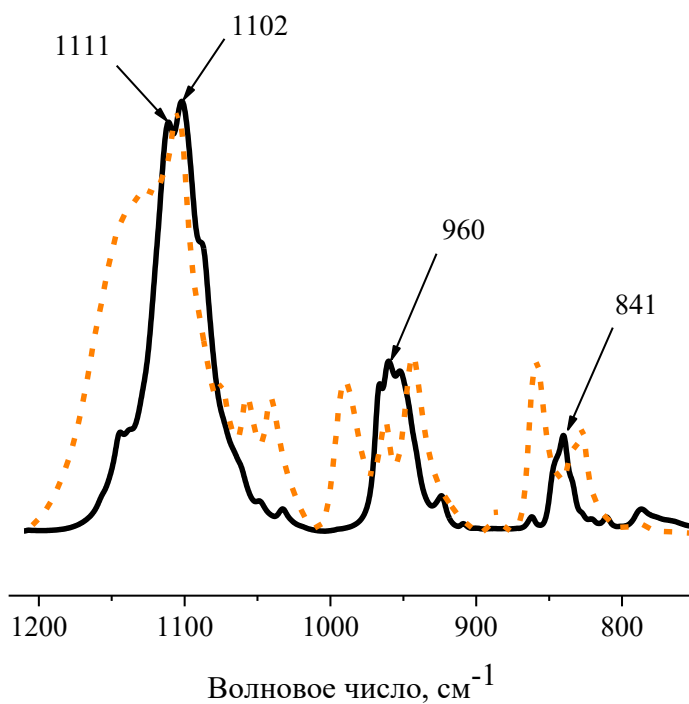


Рисунок П2 – ИК спектр комплекса 18К6·MgCl₂·6H₂O (вазелиновое масло, область конформационно-чувствительных колебаний 1220-750 см^{-1}). Оранжевым пунктиром показан ИК спектр «свободного» 18К6

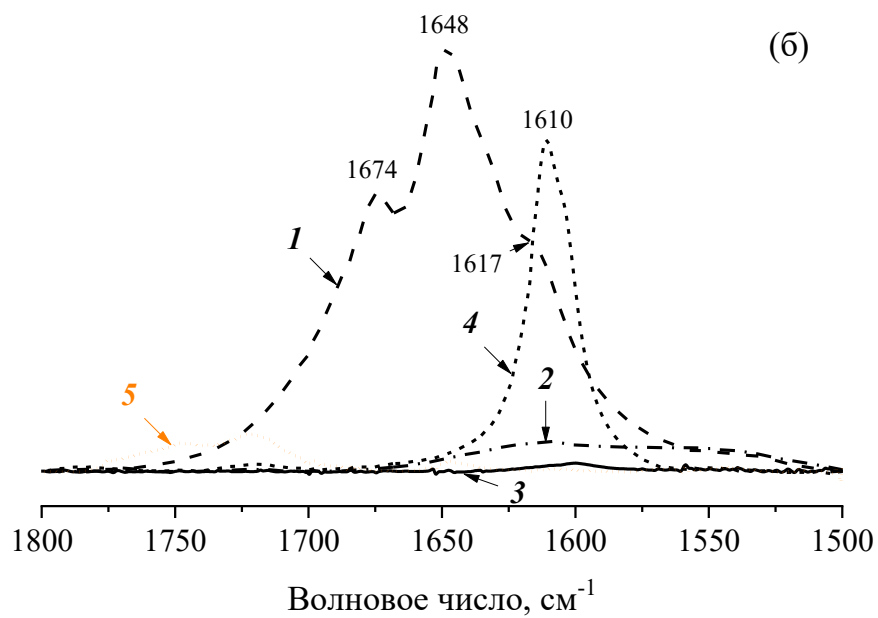
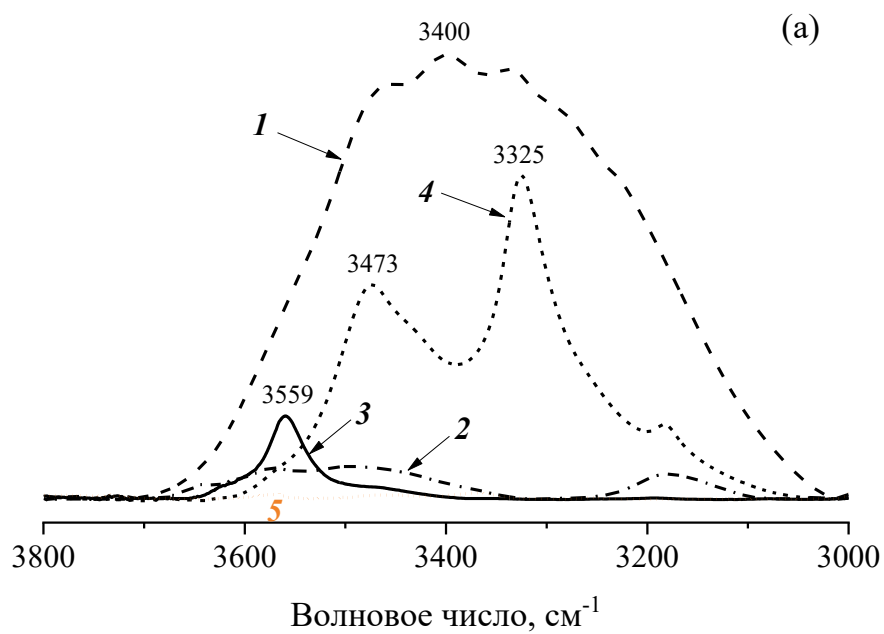


Рисунок ПЗ – ИК-спектры комплексов $18\text{K}6 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1), $18\text{K}6 \cdot \text{CaCl}_2$ (2), $18\text{K}6 \cdot \text{SrCl}_2$ (3) и $18\text{K}6 \cdot \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4) в области валентных (а) и деформационных (б)

колебаний молекул H_2O . Для сравнения на рисунке приведен спектр 18К6 (5, оранжевый пунктир)

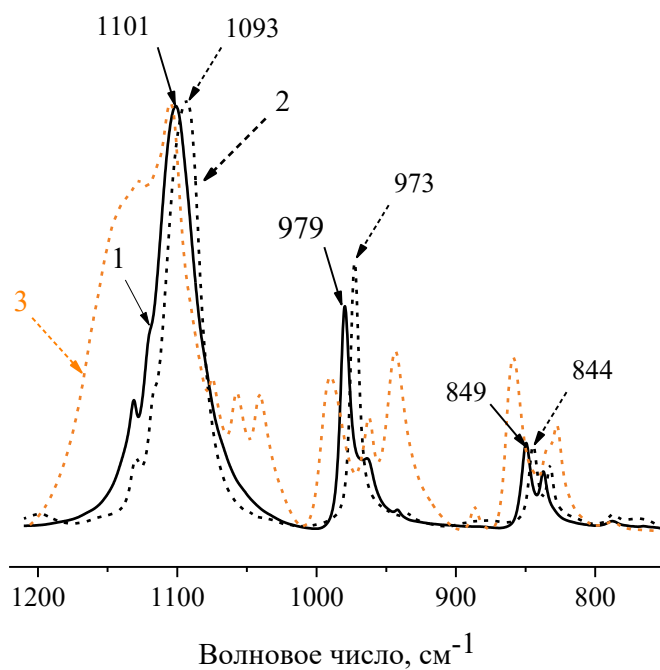


Рисунок П4 – ИК-спектры комплексов $18\text{K6}\cdot\text{CaCl}_2$ (1, сплошная черная линия) и $18\text{K6}\cdot\text{SrCl}_2$ (2, черный пунктир) в области конформационно-чувствительных колебаний макроцикла, спектр 18К6 (3, оранжевый пунктир) приведен для сравнения

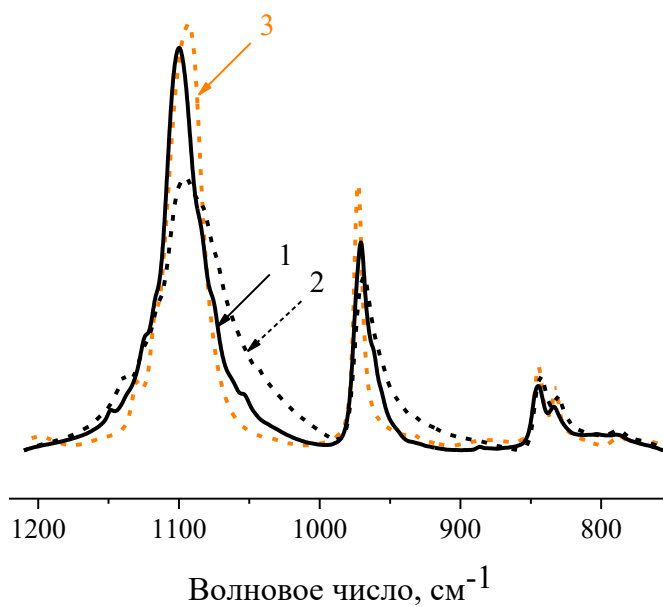


Рисунок П5 – ИК-спектры комплексов $18K6 \cdot SrBr_2$ (1, сплошная черная линия) и $18K6 \cdot SrI_2$ (2, черный пунктир) в области конформационно-чувствительных колебаний макроцикла. Спектр $18K6 \cdot SrCl_2$ (3, оранжевый точечный пунктир) приведен для сравнения

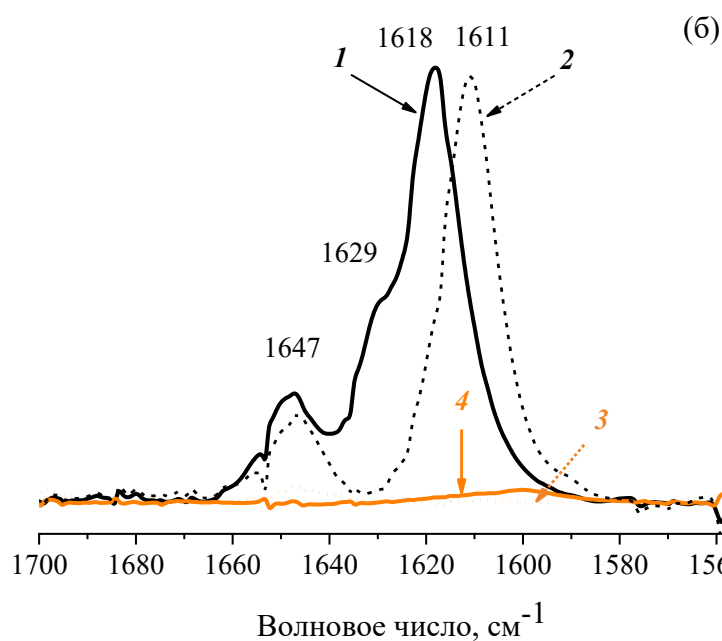
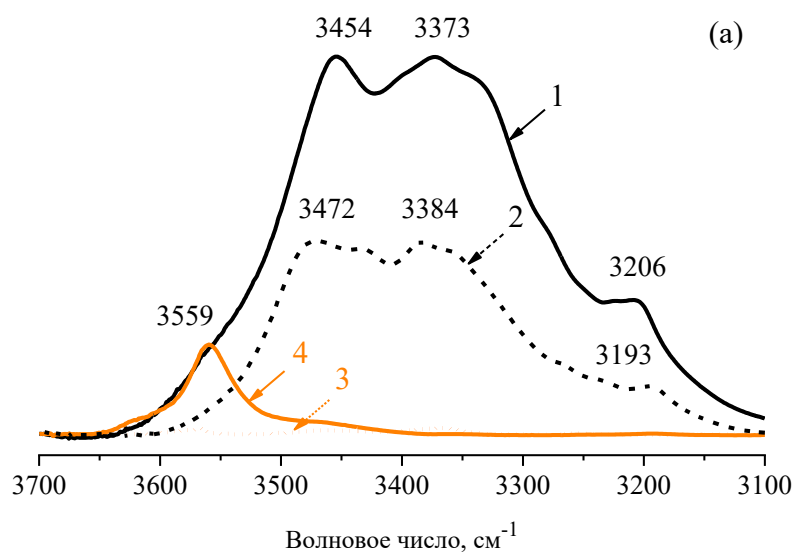


Рисунок П6 – ИК-спектры комплексов $18K6 \cdot SrBr_2 \cdot 0,5H_2O$ (1, сплошная черная линия) и $18K6 \cdot SrI_2 \cdot 0,5H_2O$ (2, черный пунктир) в области валентных (а) и деформационных (б)

колебаний молекул H_2O . Спектры 18K6 (3, оранжевый точечный пунктир) и $18\text{K6}\cdot\text{SrCl}_2$ (4, оранжевая линия) приведены для сравнения

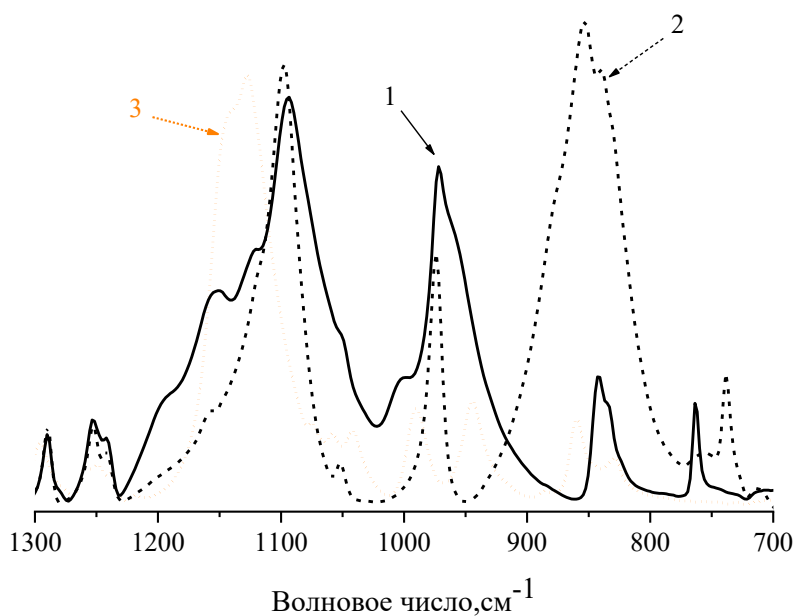


Рисунок П7 – ИК-спектры комплексов $18\text{K6}\cdot\text{Sr}(\text{BF}_4)_2$ (1, сплошная черная линия) и $18\text{K6}\cdot\text{Sr}(\text{PF}_6)_2$ (2, черный пунктир) в области конформационно-чувствительных колебаний макроцикла. Спектр 18K6 (3, оранжевый точечный пунктир) приведен для сравнения

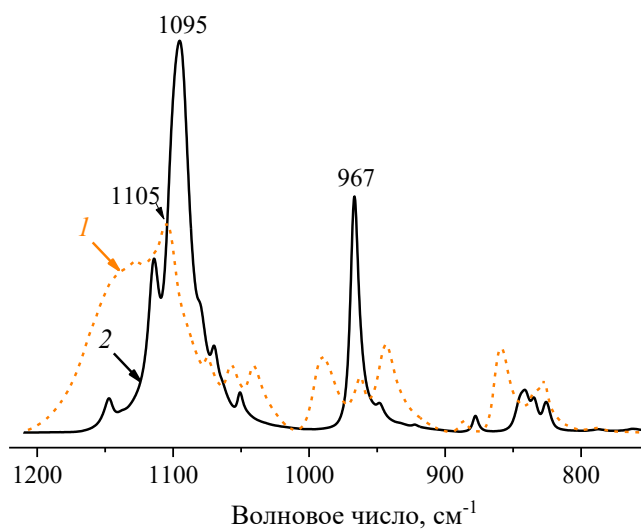


Рисунок П8 – ИК-спектр комплекса $18K6 \cdot BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (1, сплошная черная линия).

Спектр 18K6 (2, оранжевый точечный пунктир) приведен для сравнения

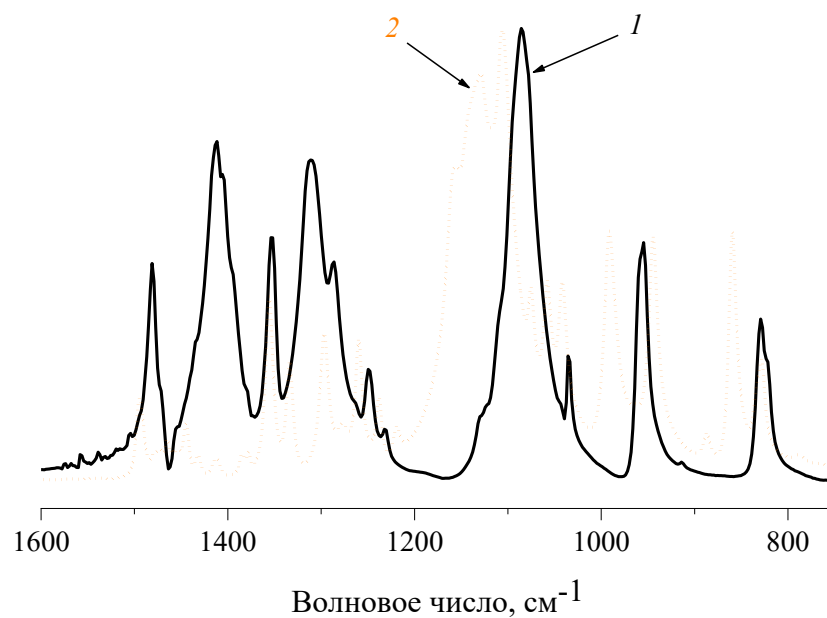


Рисунок П9 – ИК-спектр комплекса $18K6 \cdot Ba(NO_3)_2$ (1, сплошная черная линия). Спектр

18K6 (2, оранжевый точечный пунктир) приведен для сравнения

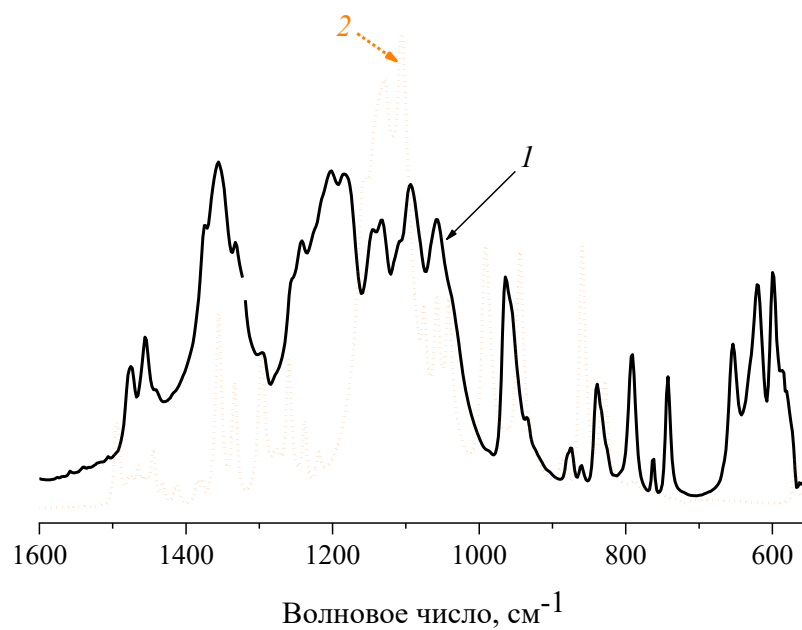


Рисунок П10 – ИК-спектр комплекса $18K6 \cdot Ba(NTf_2)_2$ (1, сплошная черная линия).

Спектр 18K6 (2, оранжевый точечный пунктир) приведен для сравнения

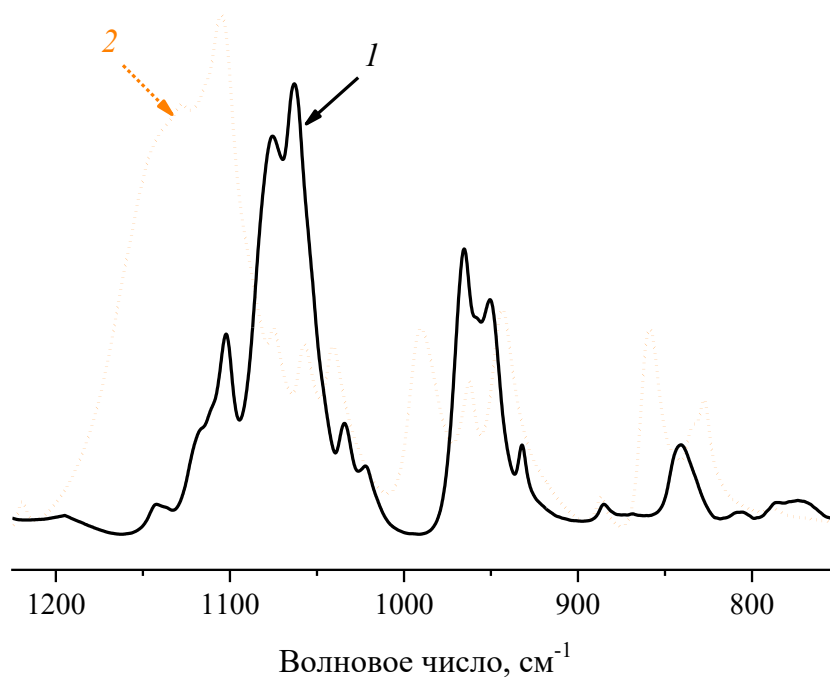


Рисунок П11 – ИК-спектр комплекса $18K6 \cdot YC13 \cdot 4,25H_2O$ (1, сплошная черная линия).

Спектр 18K6 (2, оранжевый точечный пунктир) приведен для сравнения

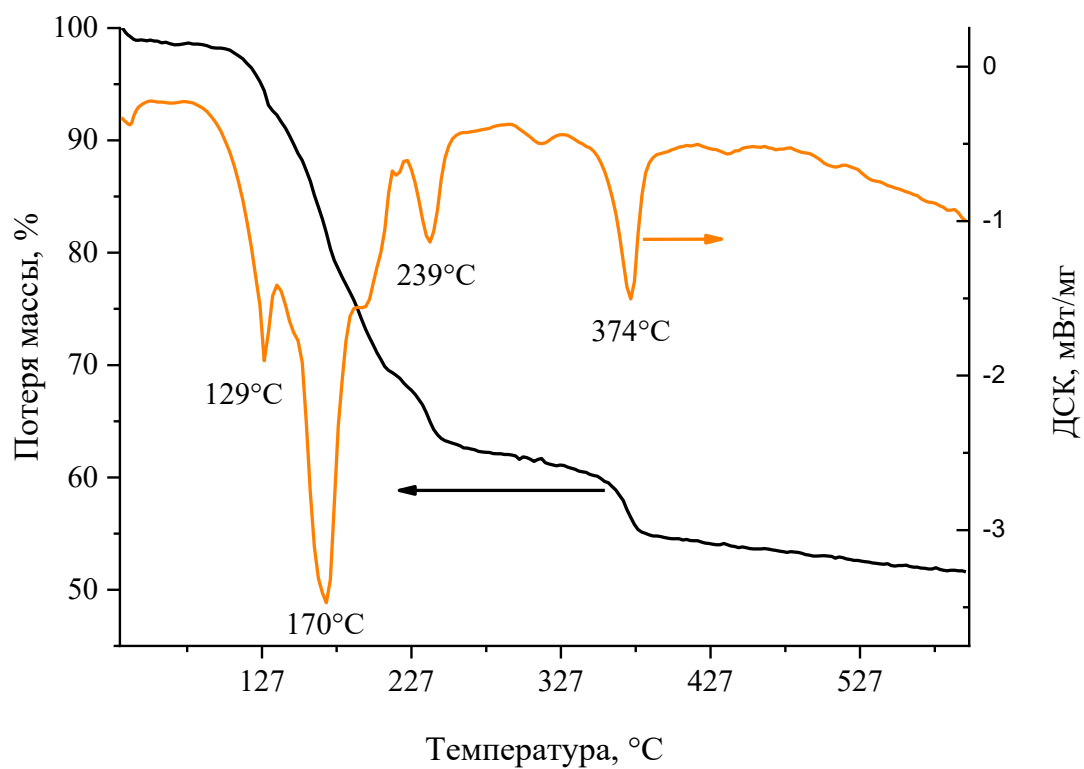


Рисунок П12 – ТГА/ДСК анализ соли $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

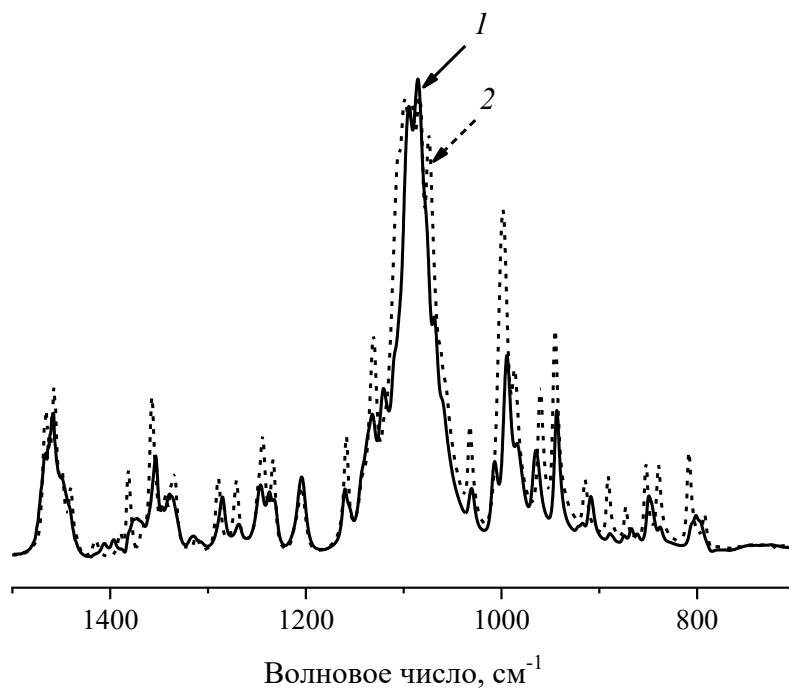


Рисунок П13 – ИК-спектры комплексов *цис-син-цис*-ДЦГ18К6·CaCl₂ (1, сплошная линия) и *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6·CaCl₂ (2, пунктирная линия) в области конформационно-чувствительных колебаний макроцикла

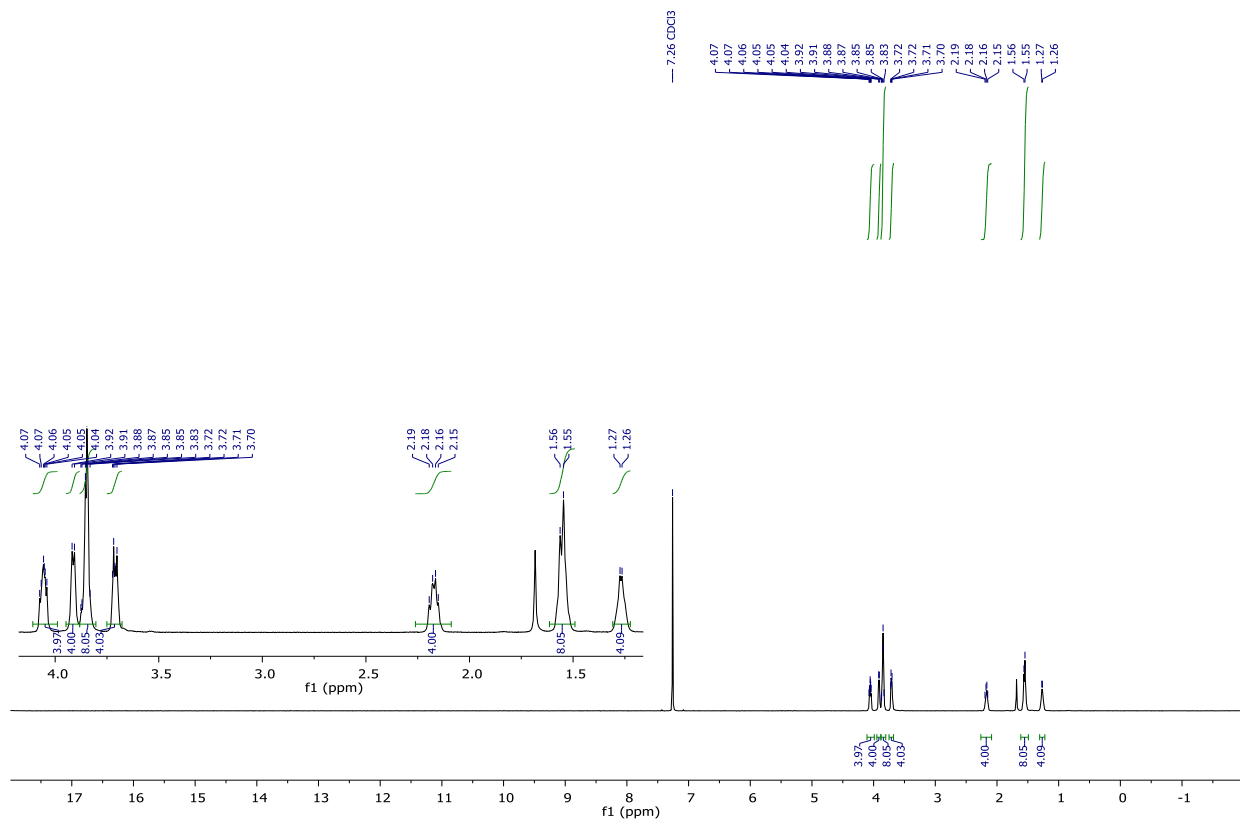


Рисунок П14а – Спектр ¹H ЯМР комплекса *цис-син-цис*-ДЦГ18К6·CaCl₂

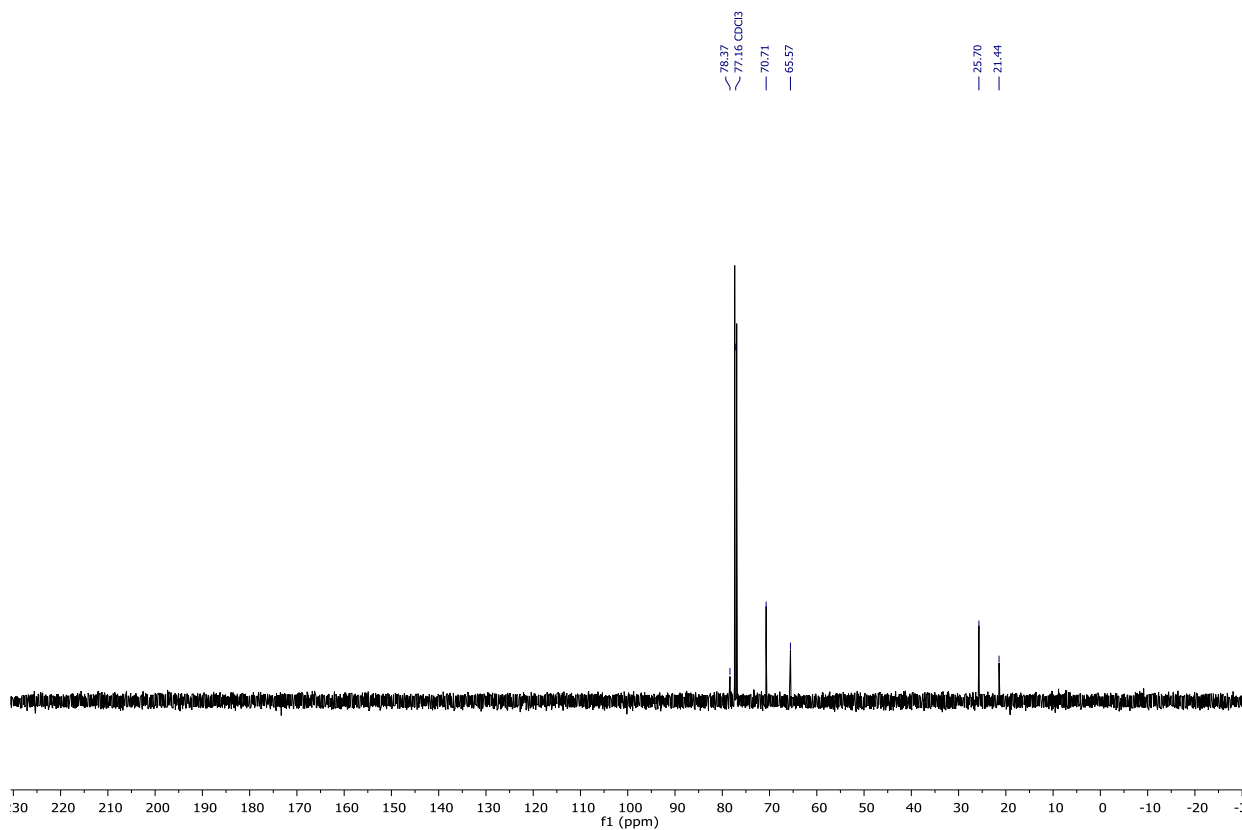


Рисунок П14б – Спектр ^{13}C ЯМР комплекса *цис-син-цис*-ДЦГ18К6·CaCl₂

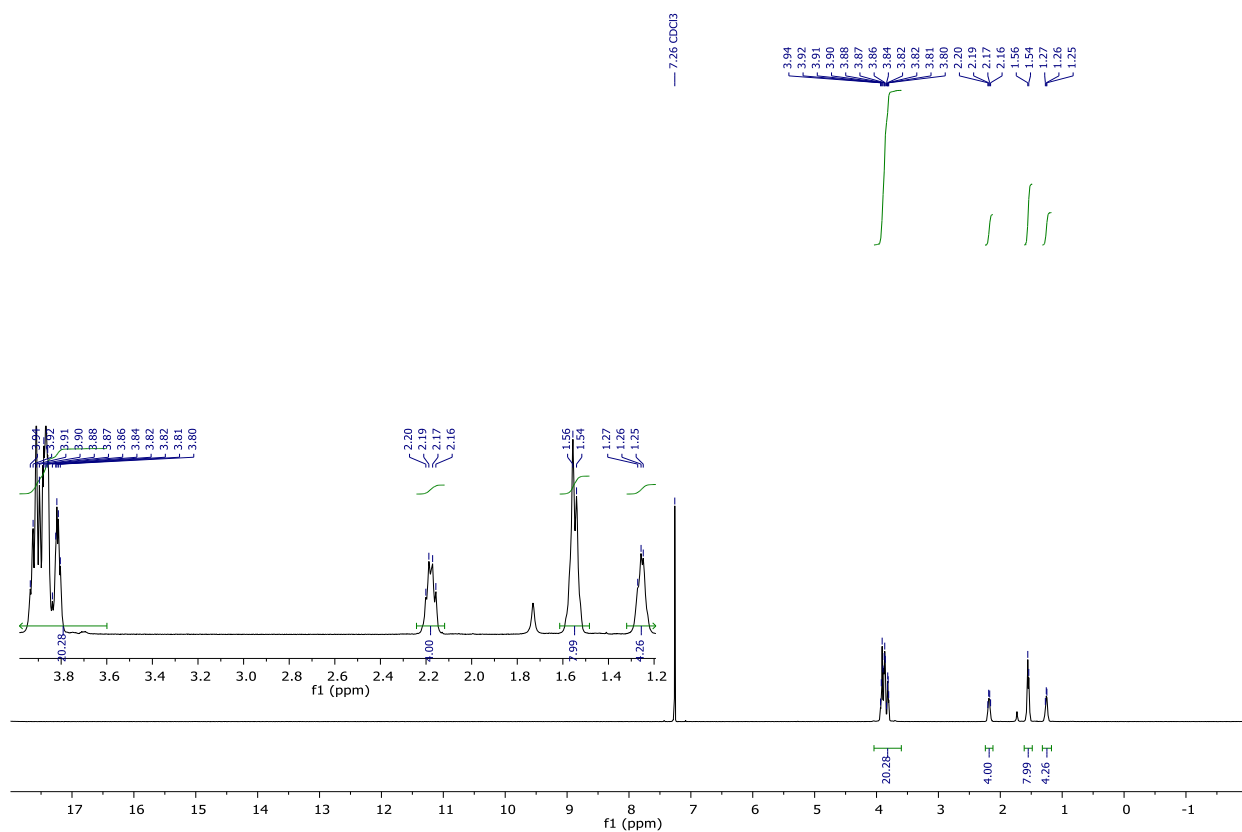


Рисунок П14в – Спектр ^1H ЯМР комплекса *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6·CaCl₂

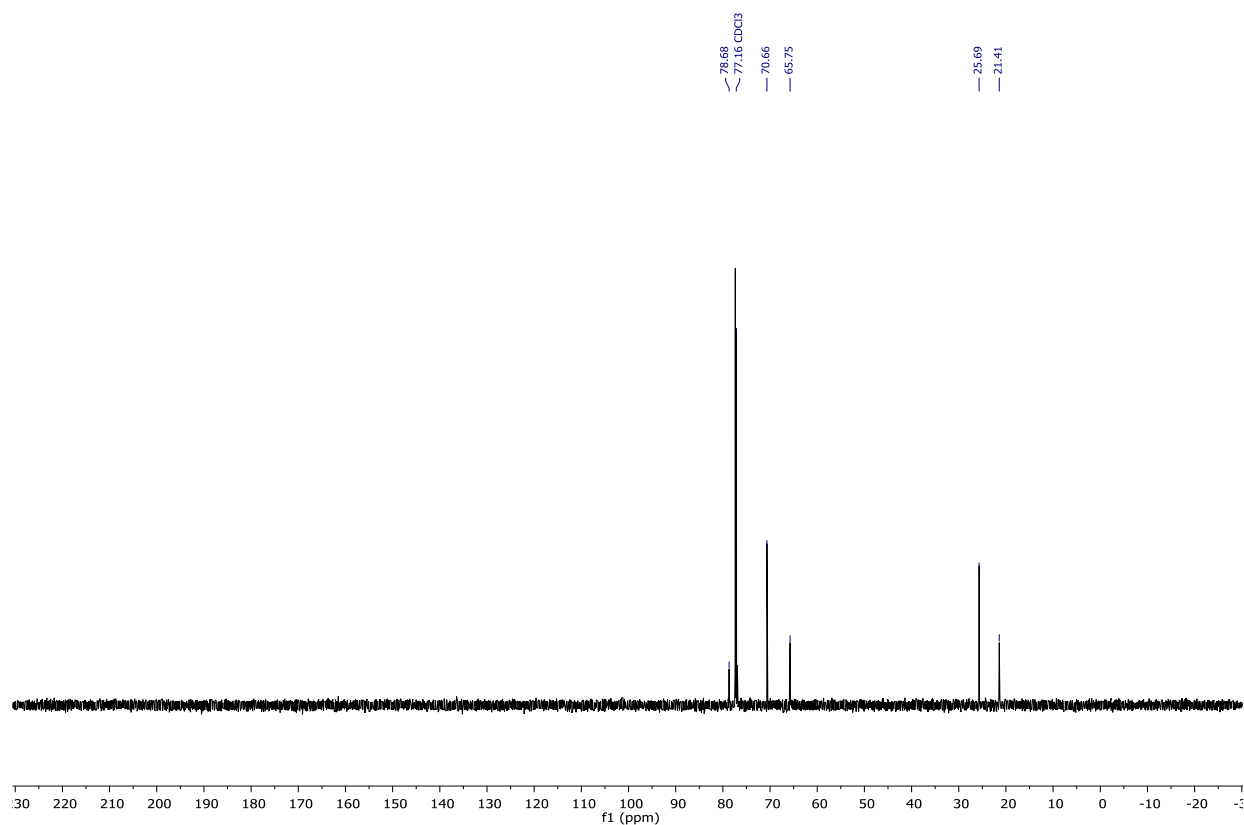


Рисунок П14г – Спектр ^{13}C ЯМР *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6·CaCl₂

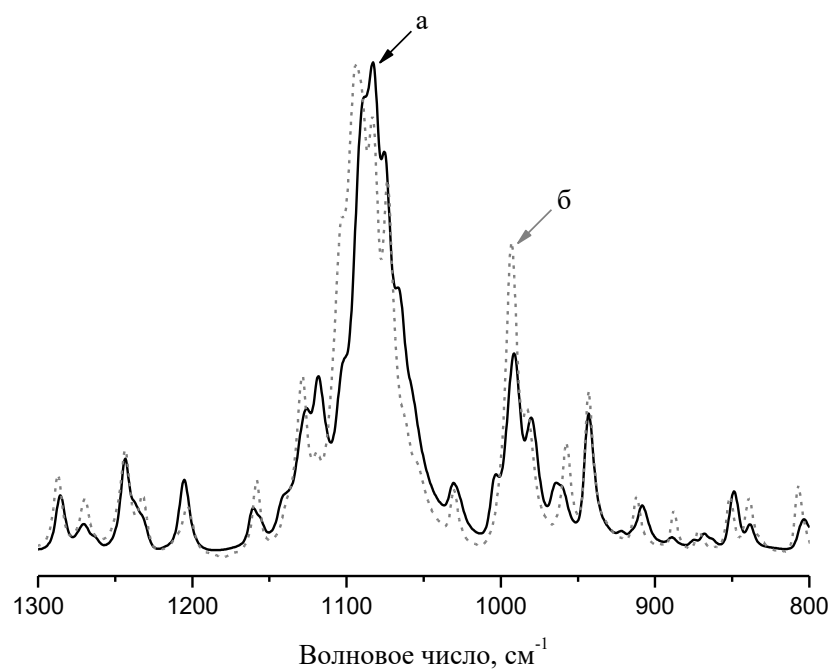


Рисунок П15 – ИК-спектры *цис-син-цис*-ДЦГ18К6·SrCl₂ (а, сплошная линия) и *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6·SrCl₂ (б, пунктирная линия) в области конформационно-чувствительных колебаний макроцикла (1300-800 см⁻¹)

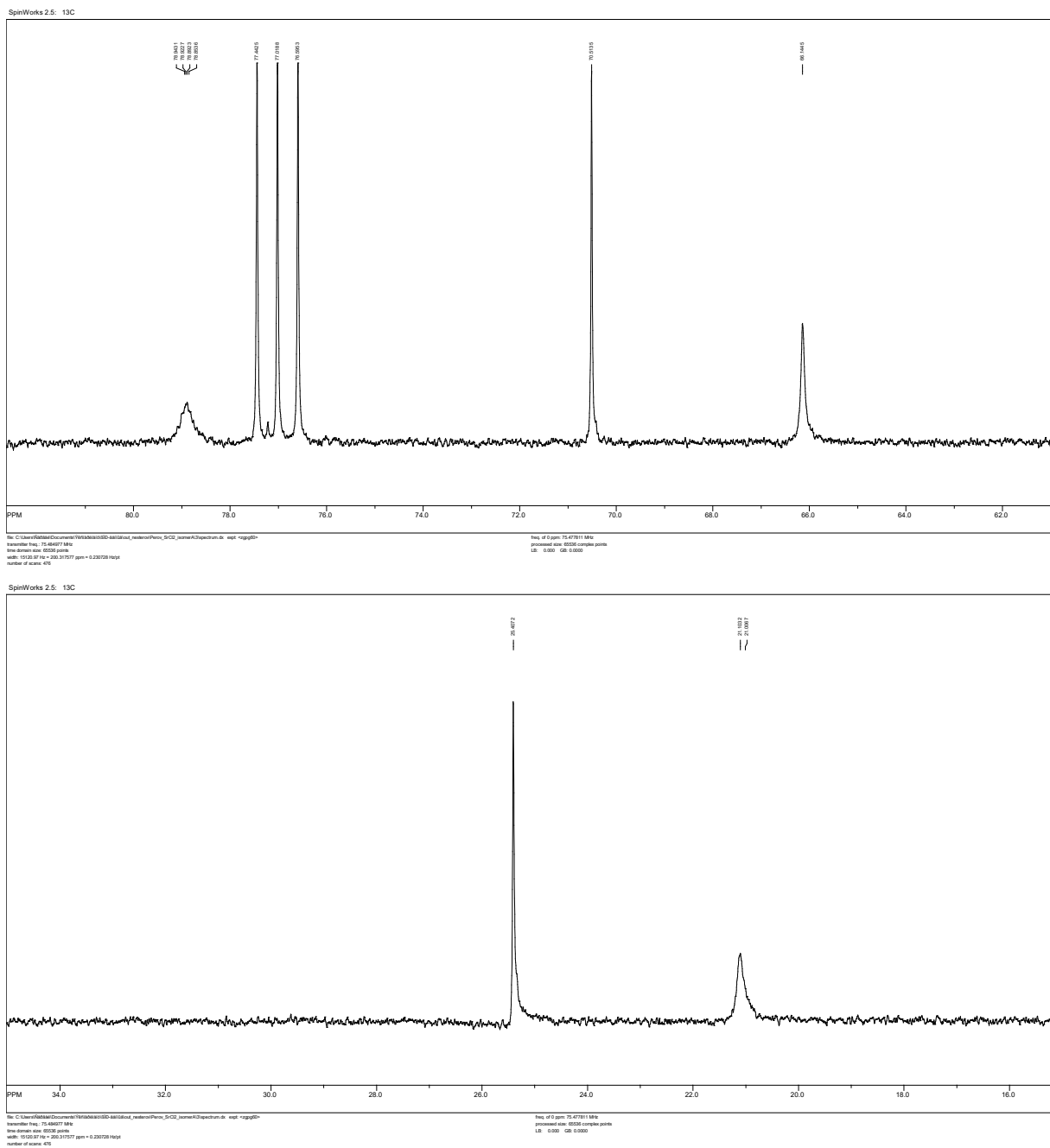


Рисунок П16а – Спектры ^{13}C ЯМР комплекса *цис-син-цис*-ДЦГ18К6· SrCl_2

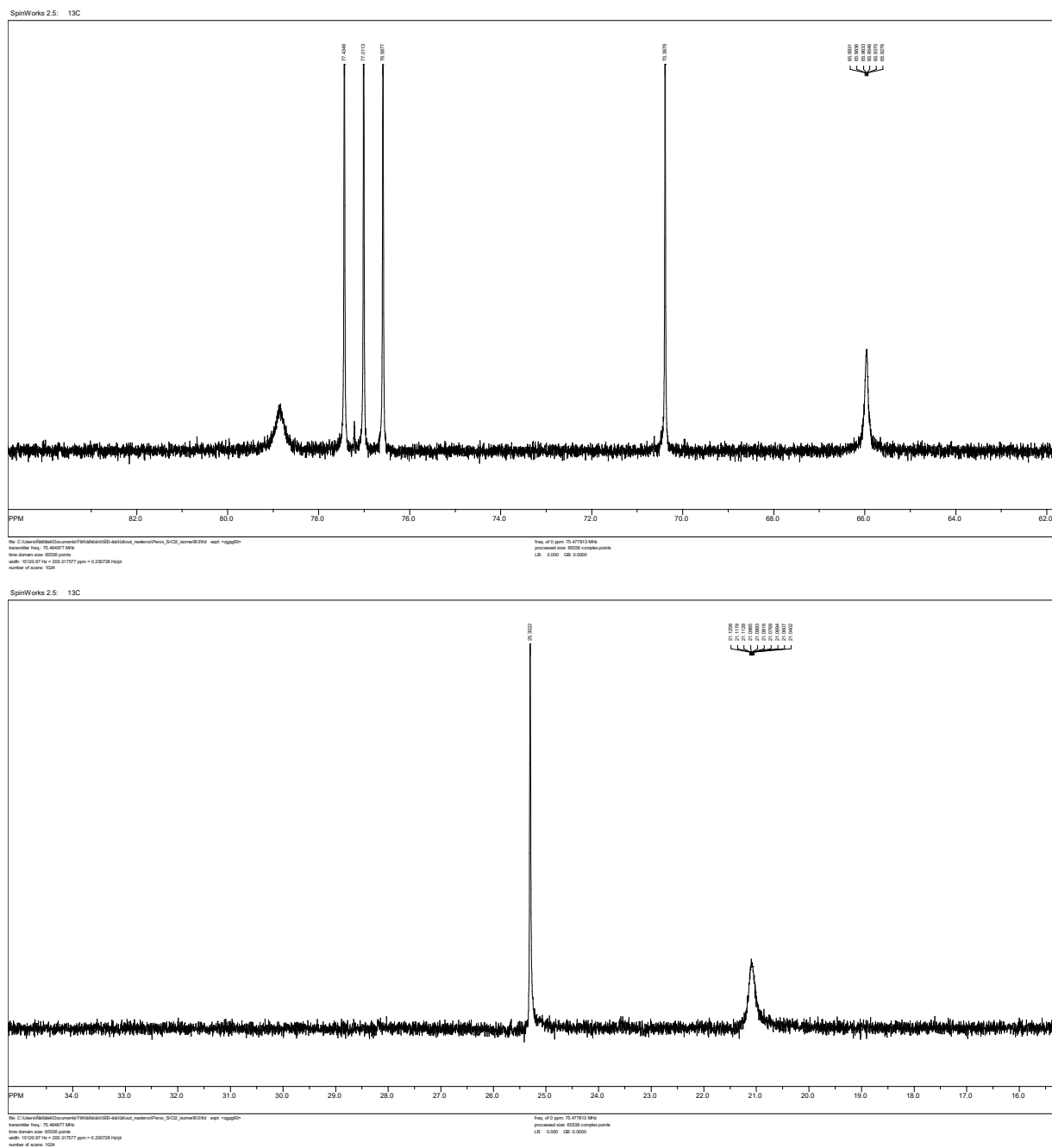


Рисунок П166 – Спектры ^{13}C ЯМР комплекса *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6· SrCl_2

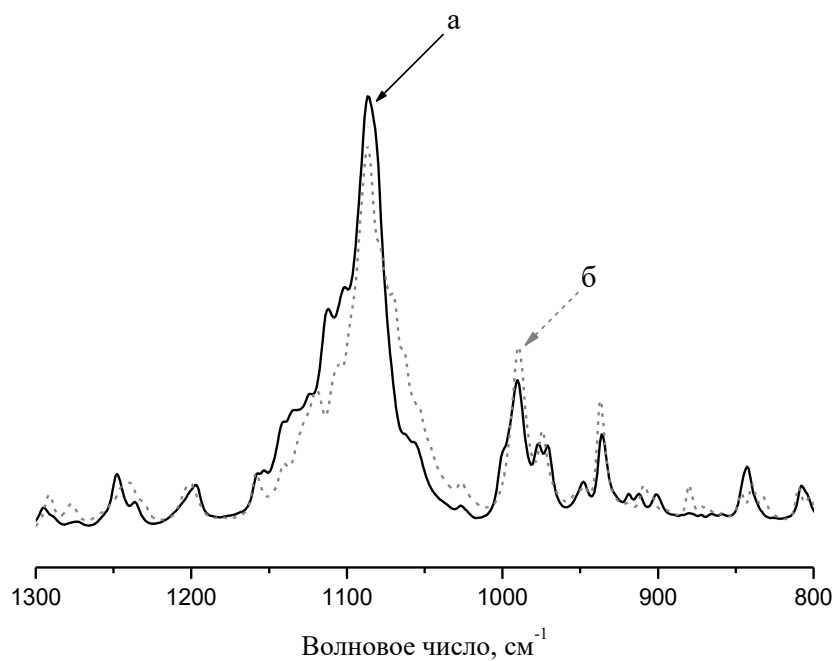


Рисунок П17а – ИК-спектры *цис-син-цис*-ДЦГ18К6·BaCl₂ (а, сплошная линия) и *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6·BaCl₂ (б, пунктирная линия) в вазелиновом масле, показана область конформационно-чувствительных колебаний макроцикла

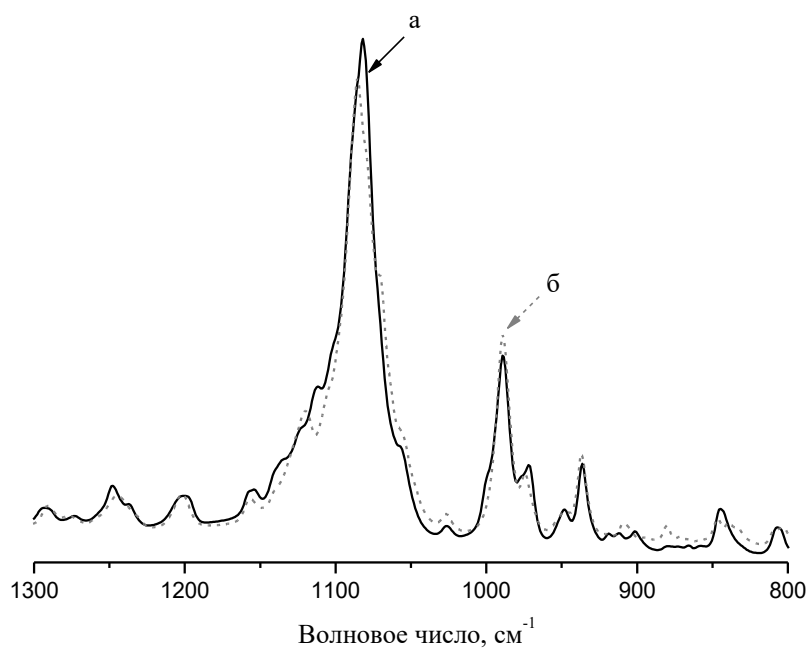


Рисунок П176 – ИК-спектры *цис-син-цис*-ДЦГ18К6·BaCl₂ (а, сплошная линия) и *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6·BaCl₂ (б, пунктирная линия) в таблетке CsI, показана область конформационно-чувствительных колебаний макроцикла

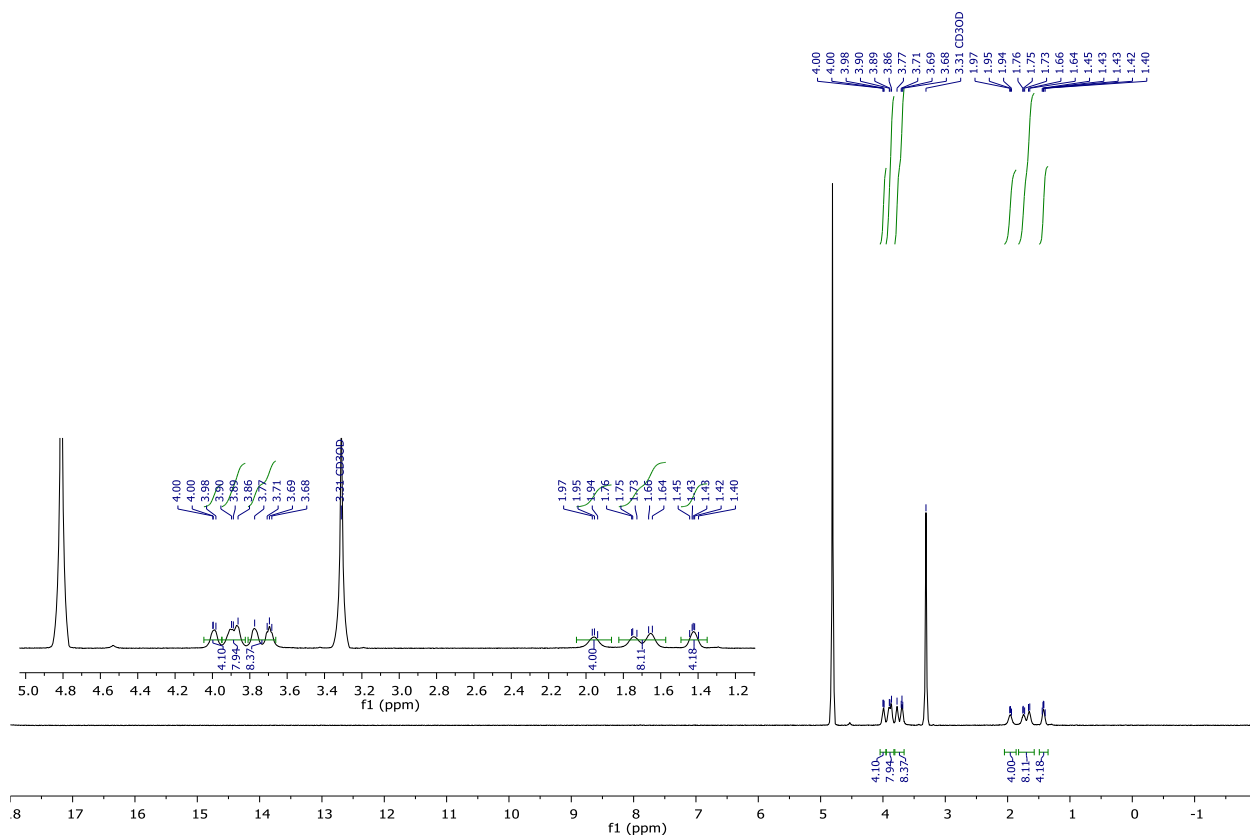


Рисунок П18 – Спектр ¹H ЯМР комплекса *цис-син-цис*-ДЦГ18К6·BaCl₂ в CD₃OD.

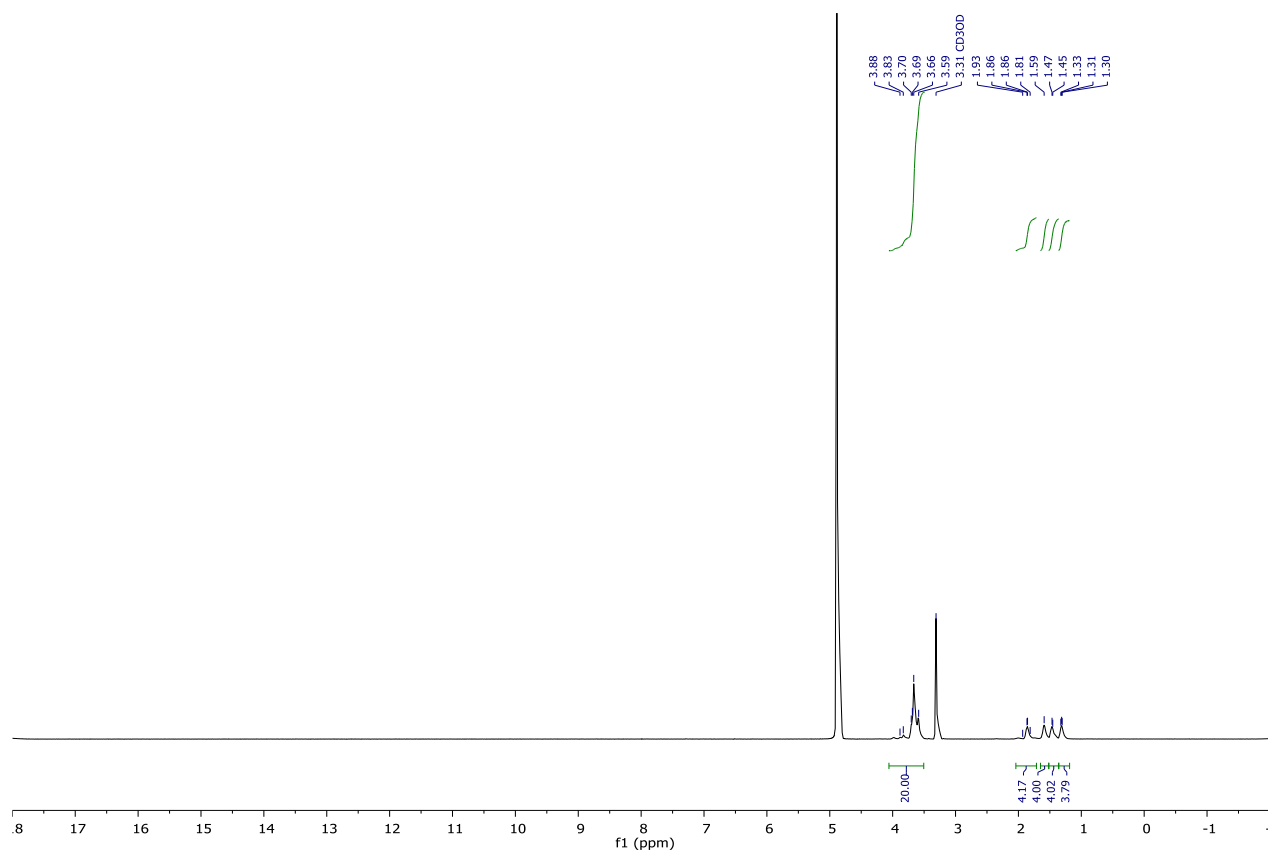


Рисунок П19 – Спектр ^1H ЯМР комплекса *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6·BaCl₂ в CD₃OD.

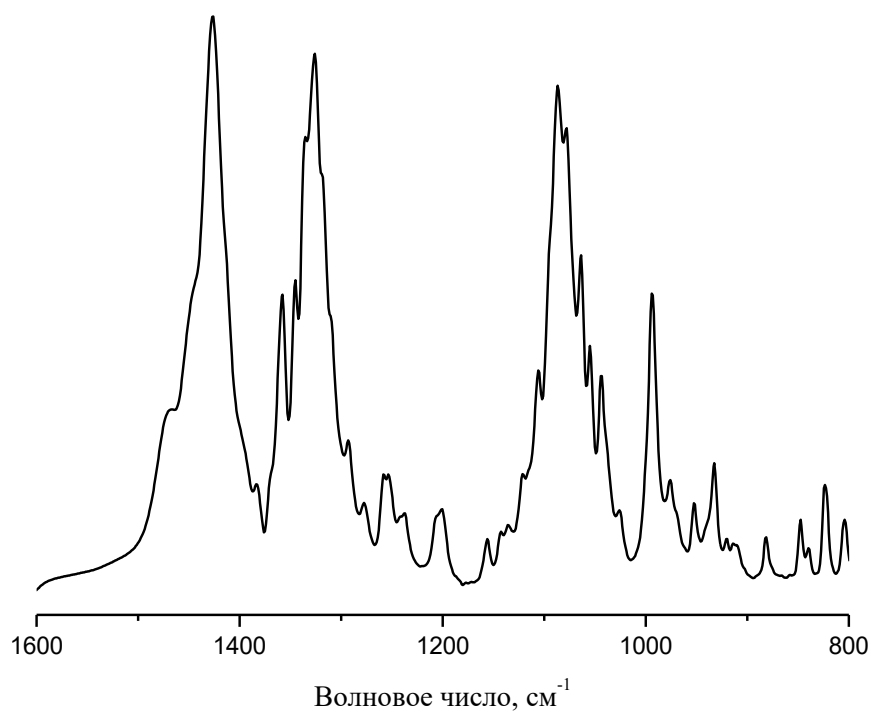


Рисунок П20 – ИК-спектр комплекса *цис-син-цис*-ДЦГ18К6·Ca(NO₃)₂, суспендированного в вазелиновом масле

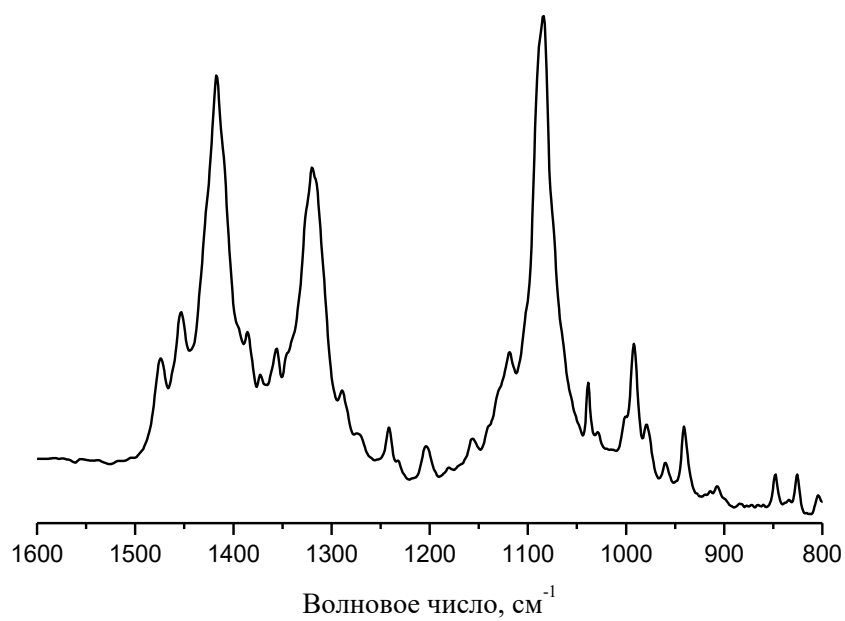


Рисунок П21 – ИК-спектр комплекса *цис-син-цис*-ДЦГ18К6·Sr(NO₃)₂, суспендированного в вазелиновом масле

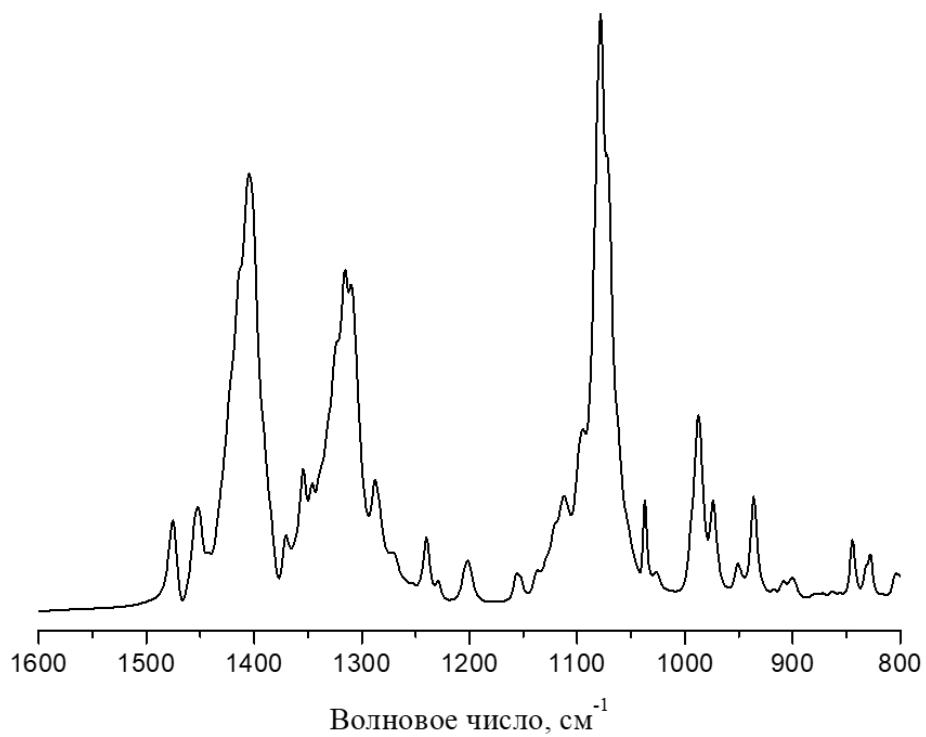


Рисунок П22 – ИК-спектр комплекса *цис-син-цис*-ДЦГ18К6·Ba(NO₃)₂,
суспендированного в вазелиновом масле

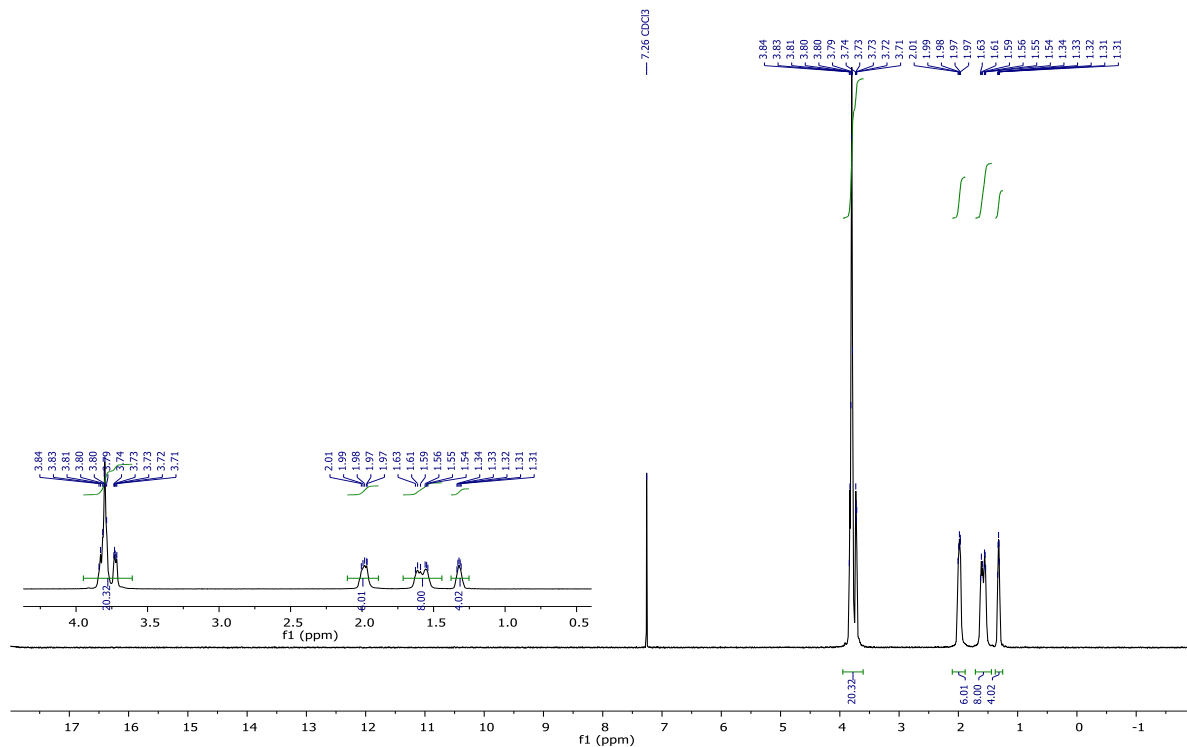


Рисунок П23а – Спектр ¹H ЯМР комплекса *цис-син-цис*-ДЦГ18К6·Sr(NTf₂)₂ в CDCl₃ при 298K

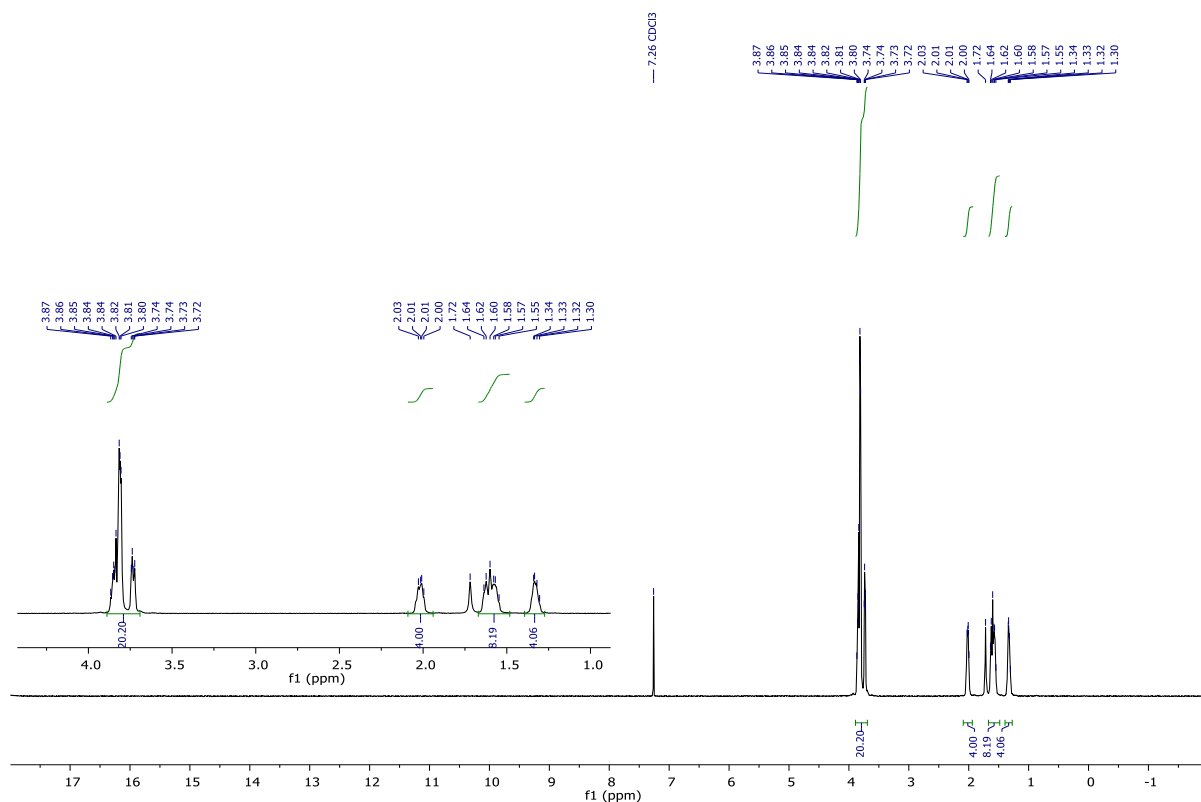


Рисунок П23б – Спектр ^1H ЯМР комплекса *цис-син-цис*-ДЦГ18К6· $\text{Sr}(\text{NTf}_2)_2$ в CDCl_3 при 323К

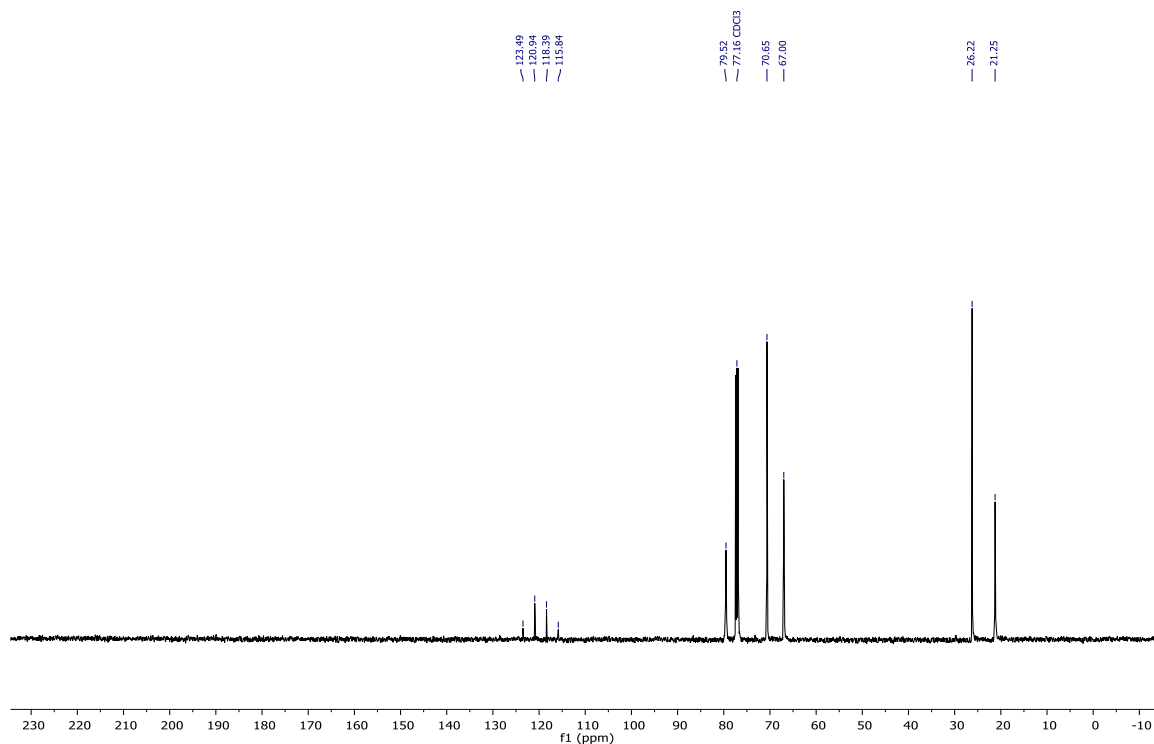


Рисунок П24а – Спектр ^{13}C ЯМР комплекса *цис-син-цис*-ДЦГ18К6· $\text{Sr}(\text{NTf}_2)_2$ в CDCl_3 при 298К

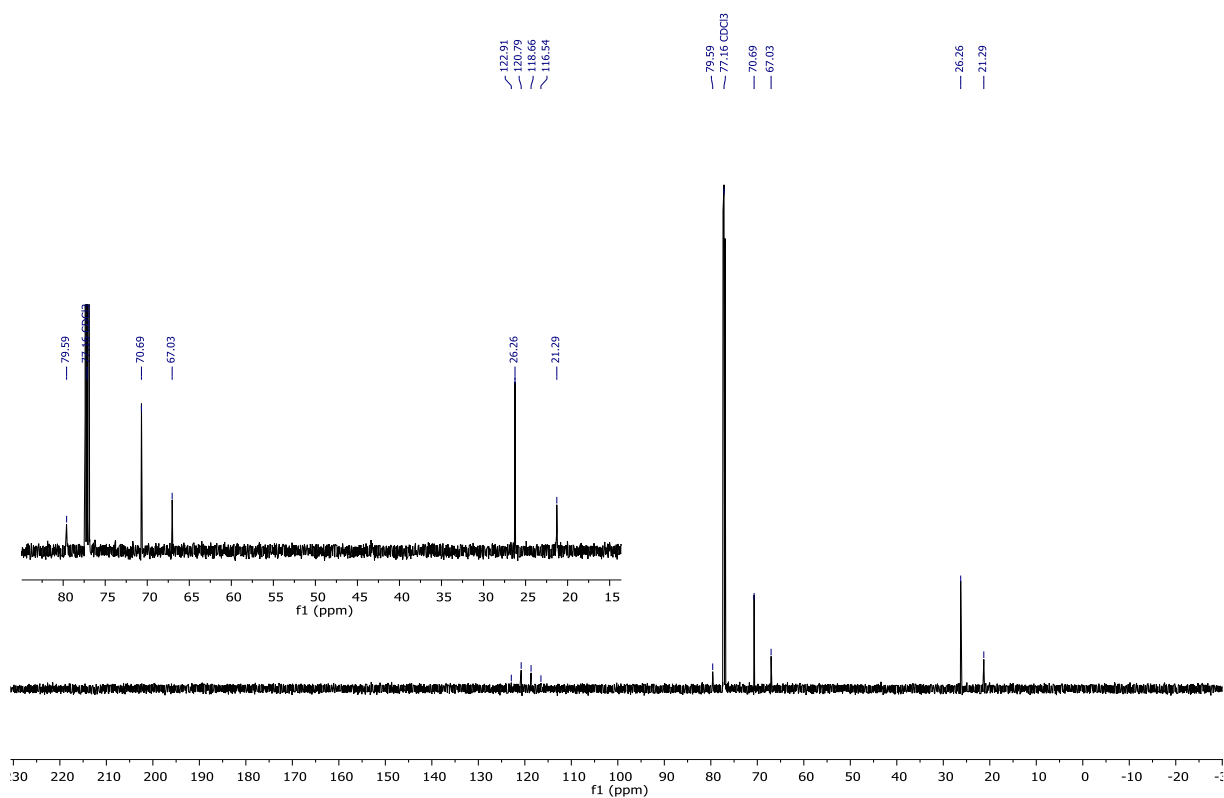


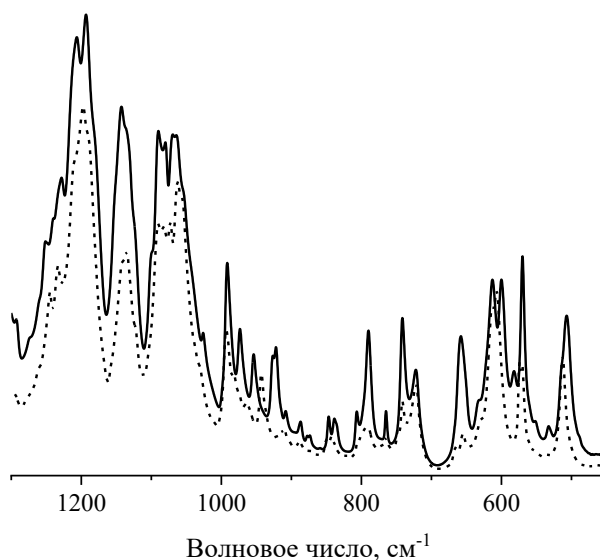
Рисунок П24б – Спектр ^{13}C *цис-син-цис*-ДЦГ18К6·Sr(NTf₂)₂ в CDCl₃ при 323К

Рисунок П25 – ИК-спектр комплекса ДЦГ18К6·Sr(NTf₂)₂, суспендированного в вазелиновом масле, в диапазоне от 1300 до 450 см⁻¹. Сплошная линия относится к *цис-син-цис*- ДЦГ18К6·Sr(NTf₂)₂, пунктирная – к *цис-анти-цис*- ДЦГ18К6·Sr(NTf₂)₂

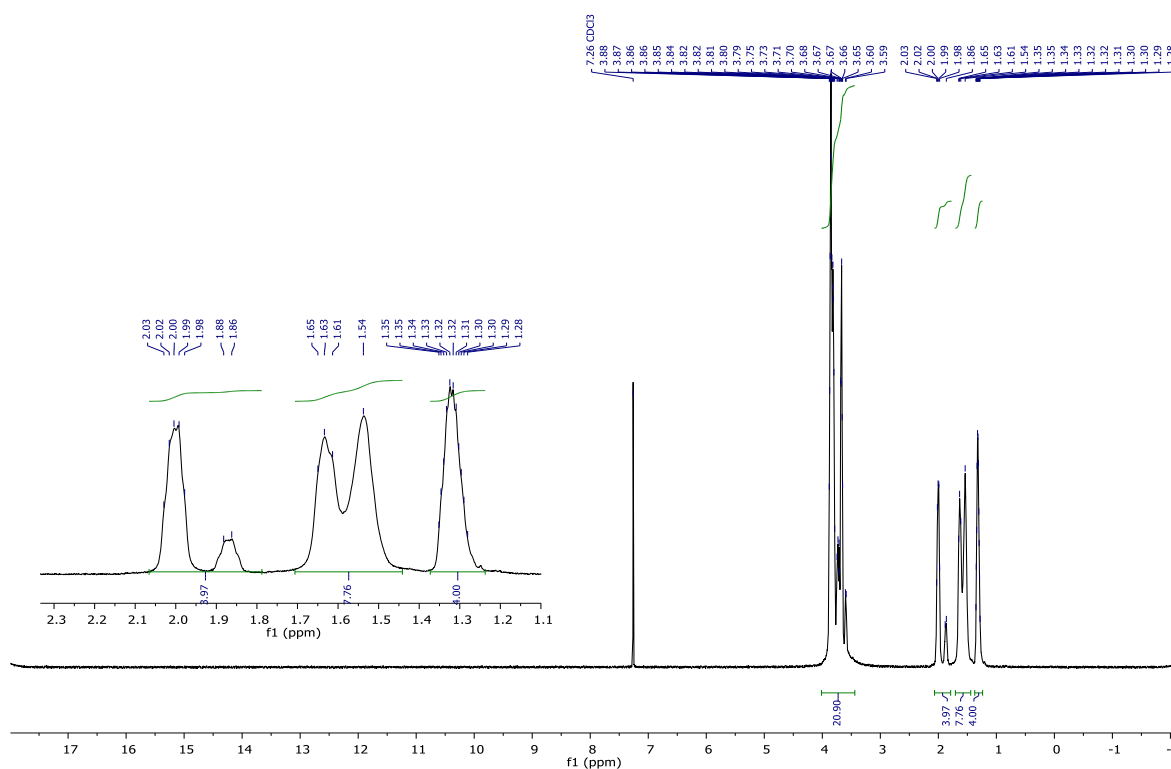


Рисунок П26а – Спектр ^1H ЯМР комплекса *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6·Sr(NTf₂)₂ в CDCl₃ при 298К

13C NMR spectrum of compound 10 in CDCl₃. The spectrum shows peaks from 20 to 230 ppm. Key peaks are labeled: 67.48, 66.11, 26.59, 25.44, 21.73, 21.30, 79.07, 77.16 (CDCl₃), 70.67, 66.11, 25.62, 21.30. The x-axis is f1 (ppm) from 230 to -10.

Рисунок П27а – Спектр ^{13}C ЯМР комплекса *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6·Sr(NTf₂)₂ в CDCl₃ при 298К

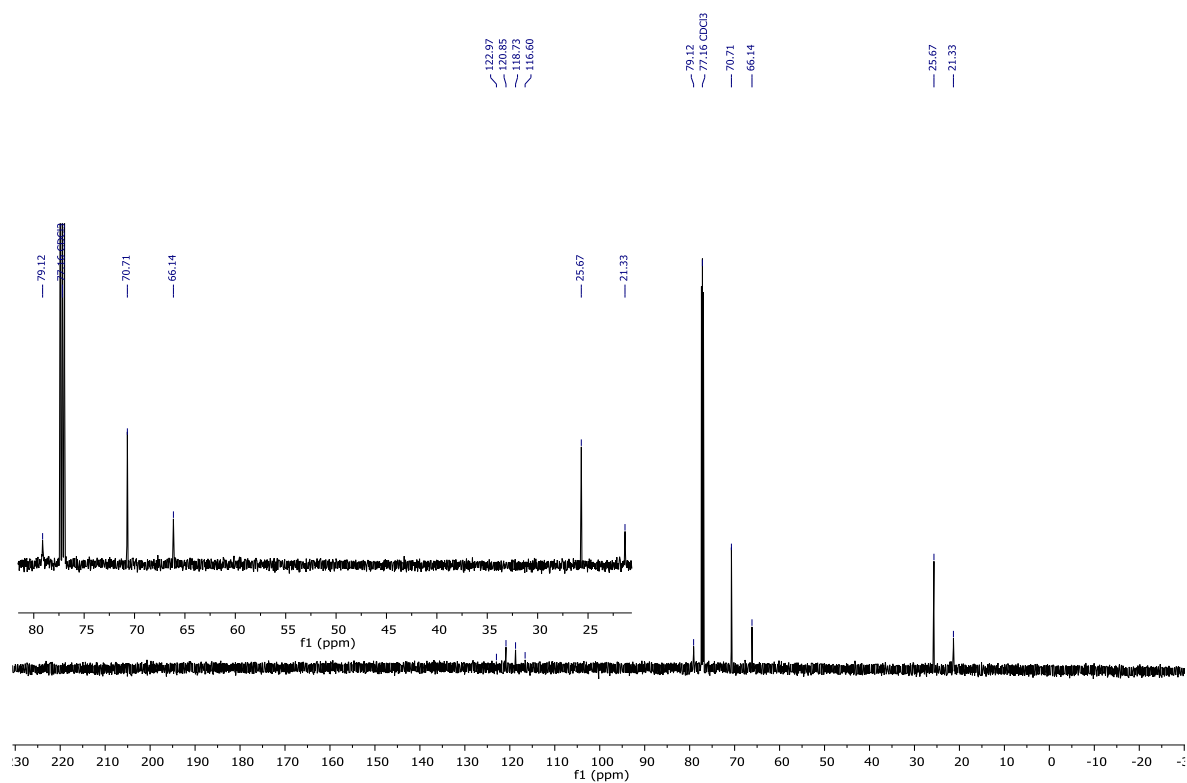


Рисунок П276 – Спектр ^{13}C ЯМР комплекса *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6·Sr(NTf₂)₂ в CDCl₃ при 323К

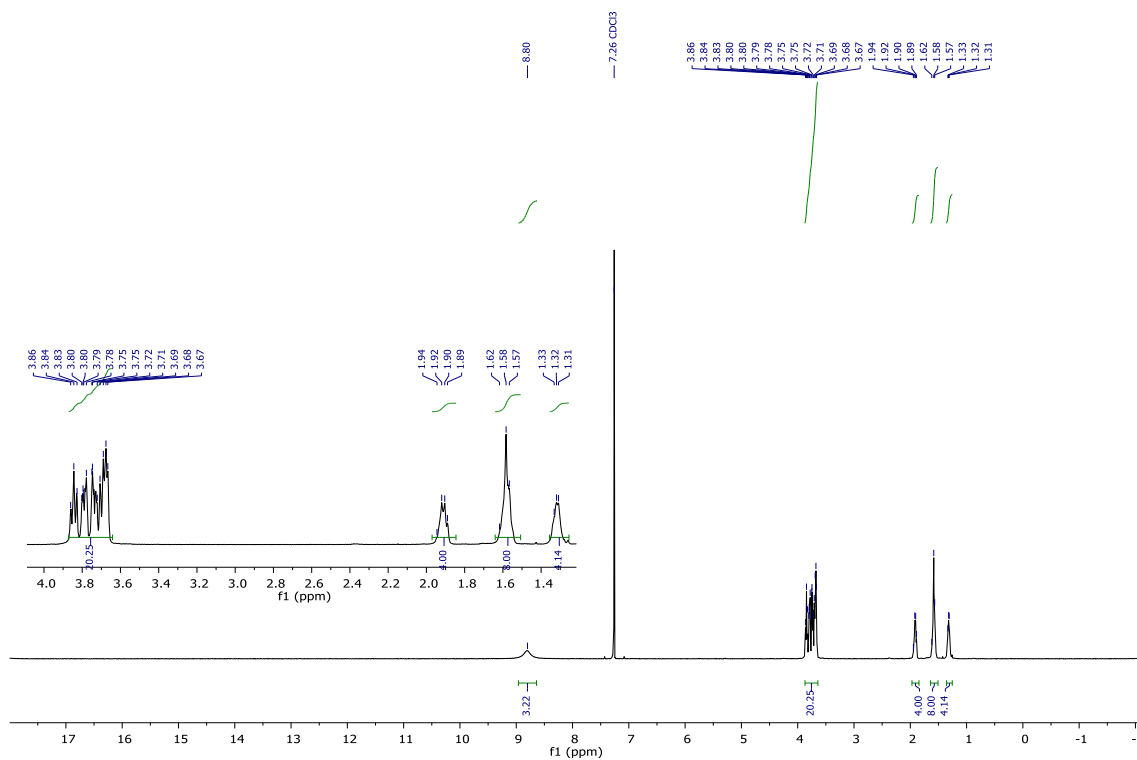


Рисунок П28а – Спектр ^1H ЯМР комплекса *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6·H₃O·BF₄ в CDCl₃

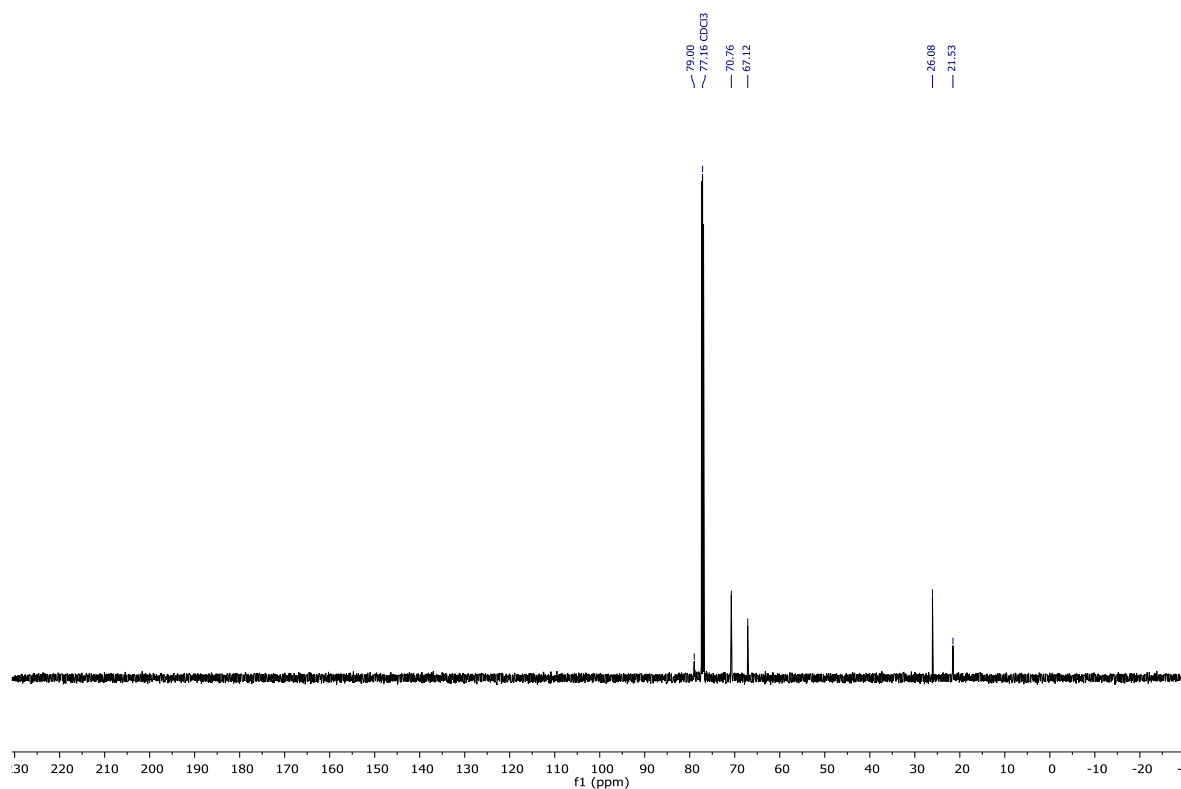


Рисунок П28б – Спектр ^{13}C ЯМР комплекса *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6·Н₃О·ВF₄ в CDCl₃

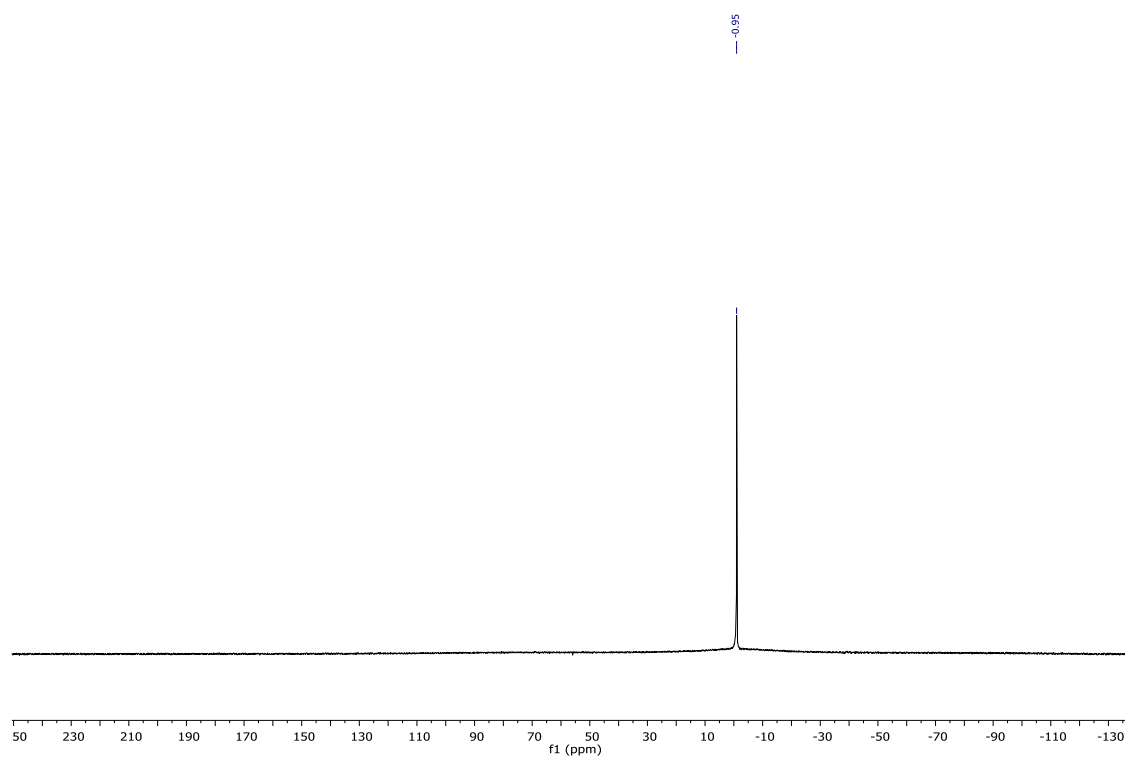


Рисунок П28в – Спектр ^{11}B ЯМР комплекса *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6·Н₃О·ВF₄ в CDCl₃

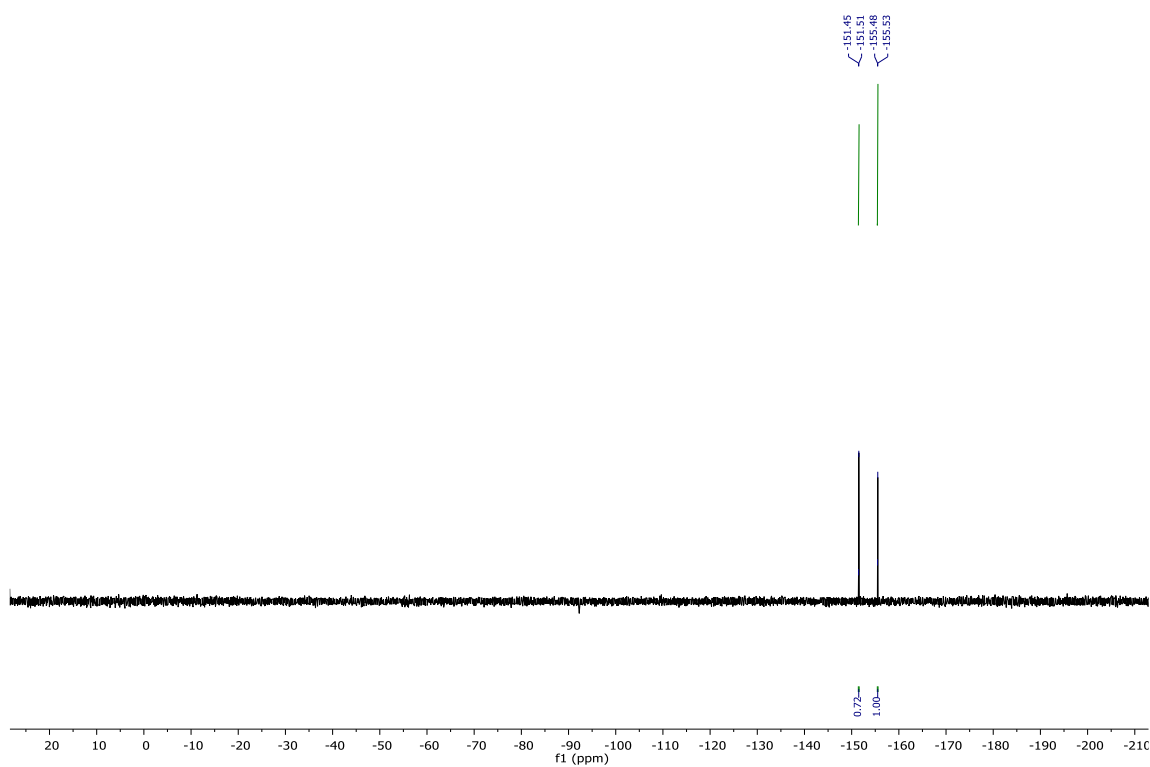


Рисунок П28г – Спектр ^{19}F ЯМР комплекса *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6·H₃O·BF₄ в CDCl₃

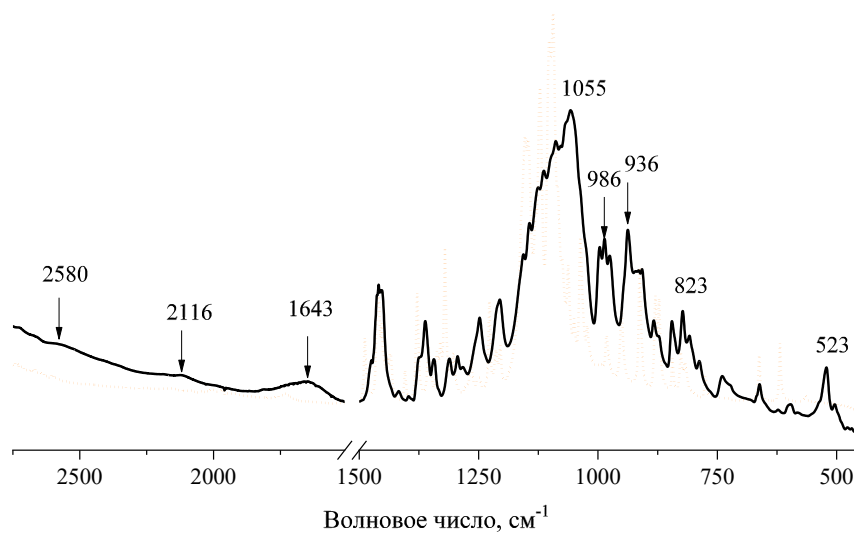


Рисунок П29 – ИК-спектр комплекса *цис-син-цис*-ДЦГ18К6·H₃O·BF₄, суспендированного в вазелиновом масле (в диапазоне от 1500 до 450 см⁻¹)

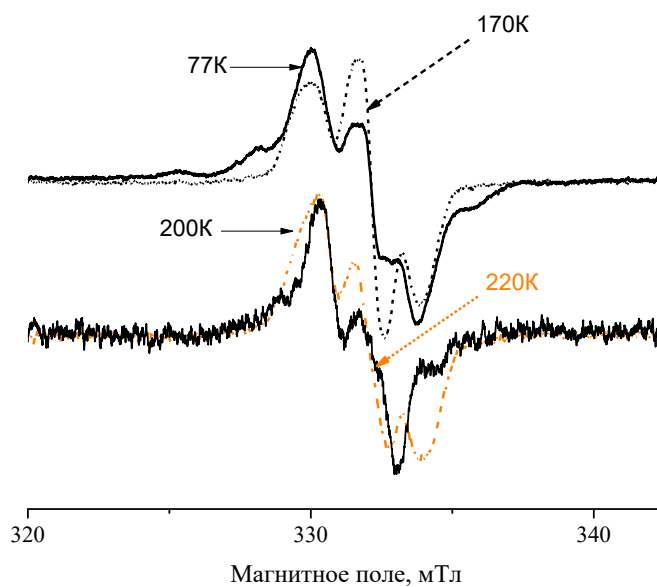


Рисунок П30 – Спектры ЭПР 15K5, γ -облученного при 77 К поглощенной дозой $D=50$ кГр и подвергнутого пост-радиационному разогреву, температура регистрации спектров $T_{\text{рег}}=T_{\text{разогр}}$ приведена на рисунке

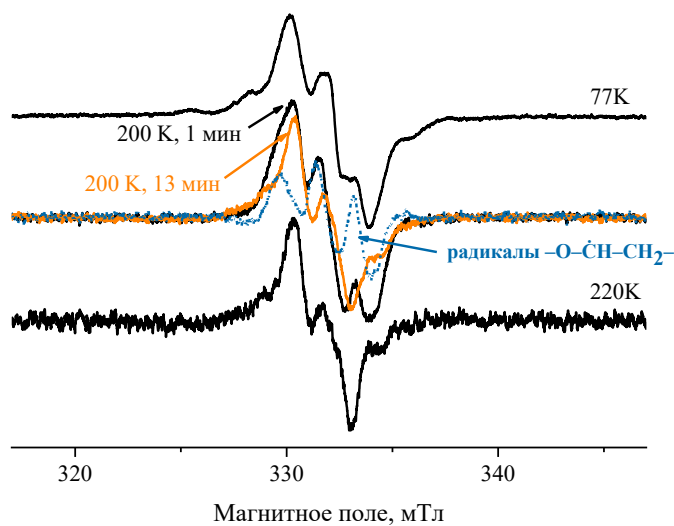


Рисунок П31 – Спектры ЭПР 15K5, γ -облученного при 77 К поглощенной дозой $D=50$ кГр и подвергнутого пост-радиационному разогреву, температура регистрации спектров $T_{\text{рег}}=T_{\text{разогр}}$ приведена на рисунке. Синим пунктиром показан разностный спектр, соответствующий макроциклическим радикалам, гибнущим на данной стадии процесса

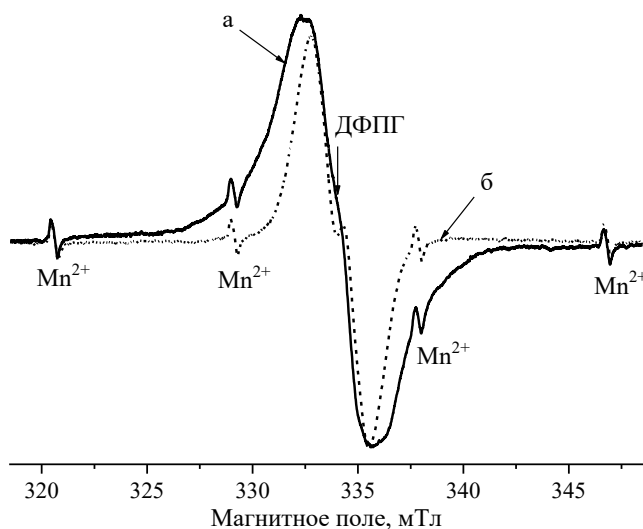


Рисунок П32 – Спектры ЭПР 18К6 облученного при 77 К: (а) исходный спектр, (б) после 1 мин разогрева при 273 К (соответствует сигналу $\text{—}\dot{\text{C}}\text{H—CH=O}$ радикалов). Спектры были записаны при 77 К. Поглощенная доза составляла 40 кГр

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарен своему научному консультанту профессору, д.х.н. Фельдману Владимиру Исаевичу за поддержку и ценные советы на всех стадиях работы и выражает искреннюю признательность к.х.н. Закурдаевой Ольге Анатольевне (ИСПМ РАН) за помощь в синтезе, характеристизации и проведении ЭПР-спектроскопических исследований, сотрудникам ИНХС РАН д.х.н. Асаченко Андрею Федоровичу и к.х.н. Топчию Максиму Анатольевичу за ЯМР анализ синтезированных соединений, сотрудникам ИСПМ РАН к.х.н. Кучкиной Ирине Олеговне и Куркину Тихону Сергеевичу за ТГА/ДСК и ИК-спектроскопические измерения, Иванченко Вячеславу Кузьмичу (НИФХИ им. Л.Я. Карпова), Барановой Ирине Александровне и Зезиной Елене Анатольевне (лаборатория Химии Высоких Энергий, МГУ им. М.В. Ломоносова) за проведение облучательных экспериментов, без которых выполнение данной работы было бы невозможно. Огромная благодарность всем соавторам за бесценную помощь.