

УДК 541.49:546.791.6+546.73

Синтез комплексоутворювачів урану на основі етилендіамінотетраоцтової кислоти

О.А. Аксеновська¹, М.Я. Вортман², Л.І. Руденко¹, О.В. Джужа¹, Т.С. Іванова², С.М. Остапюк², В.В. Шевченко²

¹Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України
1, вул. Мурманська, Київ, 02660, Україна

²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Розроблено метод синтезу функціоналізованих олігомерів на основі етилендіамінотетраоцтової кислоти як комплексоутворювачів урану. Вивчено їх ефективність при видаленні урану з модельних розчинів та рідких радіоактивних відходів. Встановлено оптимальні умови використання комплексоутворювачів – співвідношення олігомер:уран, концентрацію урану, фонових електролітів і рН розчинів.

Ключові слова: олігомери, етилендіамінотетраоцтова кислота, комплексоутворення, уран.

Одним із відомих методів очищення забруднених вод від важких металів є ультрафільтрація. Проте, частіше її застосовують на стадії передочищення, а для селективного вилучення іонів металів цього методу недостатньо. Саме тому ультрафільтрацію нерідко посилюють комплексоутворенням, що дає змогу досягти більш високої ефективності та селективності в порівнянні з іншими методами [1].

Як комплексоутворювачі застосовуються водорозчинні полімери [2, 3]. Найбільш відомий поліетиленімін, що широко застосовується для ефективного очищення природних і стічних вод від іонів токсичних елементів та радіонуклідів [4, 5]. Однак, створення доступних дешевих водорозчинних комплексоутворювачів полімерного типу на сьогодні все ще залишається актуальною проблемою.

Нами розвивається напрям, пов'язаний зі створенням і використанням функціоналізованих водорозчинних олігомерів для видалення трансуранових елементів та урану з рідких радіоактивних відходів (РРВ). Синтезовані нами раніше фосфоровмісні та гуанідинофосфатні олігоетери за здатністю видалення урану з модельних розчинів і РРВ подібні до поліетиленіміну [6–8]. Не менш ефективними виявились олігомери на основі олігооксипропілендіаміну [9]. Експериментально було доведено, що на величину затримки урану впливає молекулярна архітектура олігомерів і природа функціональних груп, що входять до їх складу. Олігомери затримували уран не гірше за полімерні комплексоутворювачі. Тому основним напрямом наших досліджень є синтез водорозчинних олігомерів, введення до їх складу функціональних груп різної

хімічної природи та визначення впливу будови синтезованих сполук на процес очищення РРВ.

Мета цієї роботи – синтез функціоналізованих олігомерів на основі етилендіамінотетраоцтової кислоти (EDTA) як комплексоутворювачів урану та дослідження їхньої ефективності при видаленні урану з модельних розчинів і РРВ.

Експериментальна частина.

Вихідні речовини. Для синтезу олігомерів використовували EDTA фірми «Aldrich» без додаткового очищення у вигляді дикалієвої солі або кислоти, дигліцидиловий етер діетиленгліколю (ДЕГ-1) з ММ 300 г/моль і дигліцидиловий етер дифенілолпропану (DER-331) з ММ 365 г/моль висушені у вакуумі за температури 80 °С протягом 4 год. Диметилформамід очищали перегонкою. Трифенілфосфін фірми «Aldrich» використовували без додаткового очищення.

Синтез олігомерної солі EDTA та гуанідинвмісного олігоетеру (I). Синтез солі проводили в дві стадії. На першій стадії отримували гуанідинвмісний олігоетер з кінцевими гуанідиновими фрагментами. До 0,1 моля розчину аліфатичного олігоепоксиду ДЕГ-1 у диметилформаміді з концентрацією 70 % додавали 0,2 моля гуанідингідрохлориду. Реакцію проводили протягом 3–4 год за температури 70 °С. Продукт очищували переосадженням із диметилформаміду в гексан. Контроль за завершенням реакції на першій стадії проводили методом ІЧ-спектроскопії за відсутністю смуги поглинання епоксидних груп. На другій стадії до 0,2 моля отриманого продукту в диметилформаміді додавали 0,1 моль дикалієвої солі

EDTA в етиловому спирті. Реакцію проводили протягом 1 год за температури 25 °С. Хлорид калію випадає з реакційної суміші у кількості згідно з мольним співвідношенням у реакції. Після його відфільтрування кінцевий продукт очищували переосадженням із диметилформаміду в гексан. Вихід становив 93 %.

Синтез солі EDTA та гуанідинвмісного олігоетеру (II). Олігомерна сіль з використанням ароматичного олігоепоксиду DER-331 була отримана і очищена за аналогічною методикою. Вихід становив 93 %.

Синтез олігоетерів на основі EDTA та олігоепоксидів (III). До 0,1 моля 70 %-вого розчину ароматичного олігоепоксиду DER-331 у диметилформаміді додавали 0,2 моля EDTA. Реакцію проводили протягом 3 год за температури 80 °С за наявності 0,2 % катализатора трифенілфосфіну. Кінцевий продукт очищували переосадженням із диметилформаміду в гексан. Вихід становив 95 %.

Синтез олігоетерів на основі EDTA та олігоепоксидів (IV). Цей олігоетер з використанням аліфатичного олігоепоксиду ДЕГ-1 був отриманий і очищений за аналогічною методикою. Вихід становив 95 %.

Видалення урану з модельних розчинів. У РРВ уран перебуває у вигляді солей уранілу UO_2^{2+} [10]. Концентрація урану в модельних розчинах становила 1–20 мг/дм³, концентрація фонових електролітів 0,001–0,020 моль/дм³. Для видалення урану до модельних розчинів додавали 0,1 %-ві водні розчини синтезованих олігомерів. Використовували розраховану кількість розчинів олігомерів та урану для досягнення оптимальних співвідношень олігомер:уран (β) від 1:1 до 10:1. Розчини перемішували, доводили рН до необхідної величини розчинами NaOH (0,1 і 10 %) і 2М HNO₃ та відстоювали протягом 1 год. Отримані комплекси фільтрували на друк-фільтрі з використанням помірно гідрофобних мембран на основі полісульфону ПС-100 (фірми «Міфіл» м. Мінськ). Середній діаметр пор мембран становив 0,08 мкм. У відібраних пробах фільтрату та концентрату визначали концентрацію урану фотометрично у вигляді комплексу з арсеназо III [11].

Обговорення результатів.

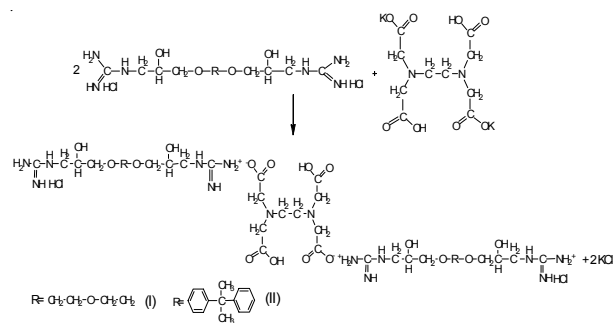
У нашій роботі EDTA використовували для синтезу у вигляді солі або кислоти. Для синтезу олігомерних солей EDTA брали у вигляді дикалієвої солі, для синтезу олігоетерів EDTA використовували у вигляді кислоти, тобто гуанідинові та етилендіамінотетраоцтові фрагменти зв'язані між собою ковалентними або іонними зв'язками.

Синтезовані солі являють собою поліфункційні водорозчинні олігомери, що містять гуанідинові фрагменти та вторинні аміногрупи на кінцях ланцюга, гідроксильні та карбоксильні групи всередині ланцюга. Вибір названих груп був зумовлений нашими

попередніми дослідженнями. Так, гуанідинвмісний олігоетер з кінцевими гуанідиновими фрагментами ефективний для видалення урану з модельних розчинів і рідких радіоактивних відходів [6–8]. Тому ми використали їх для синтезу нових функціоналізованих олігомерів. З літературних даних відомо, що EDTA здатна утворювати з ураном комплекси завдяки своїй структурі [12, 13]. Нашою метою було дослідження комплексоутворюючих властивостей олігомерів на основі EDTA та солей отриманих олігомерів з EDTA, які поєднують у собі наявність гуанідинових та етилендіамінотетраоцтових фрагментів, що зв'язані між собою ковалентними або іонними зв'язками.

Як амінну складову було використано продукт взаємодії олігоепоксидів з гуанідинхлоридом, оскільки з попередніх наших досліджень [8] було виявлено їхню достатньо хорошу здатність вилучення урану з модельних розчинів і РРВ.

Схему отримання солей EDTA з гуанідинвмісними олігоетерами I і II можна подати таким чином:



Як видно з наведеної структурної формули, синтезовані олігомерні солі являють собою поліфункційні олігомери з гуанідиновими фрагментами, що поєднані з етилендіамінотетраоцтовими фрагментами іонними зв'язками, а також містять вторинні аміно- та гідроксильні групи. В конденсованому стані синтезовані олігомери являють собою високов'язкі речовини, що добре розчиняються у воді, спирті та диметилформаміді. В ІЧ-спектрах наявні смуги поглинання таких груп: 3400 см⁻¹ – валентні коливання OH і NH груп; 2930 см⁻¹ – валентні коливання CH₂, CH₃ груп; 1650 см⁻¹ – деформаційні коливання NH груп; 1550 та 1350 см⁻¹ – коливання COO сольових груп і 1250 см⁻¹ – деформаційні коливання C–O–C групи.

Як видно з наведеної структурної формули (схема 1), синтезовані олігоетери являють собою поліфункційні олігомери з вторинними гідроксильними групами, що містяться в середині ланцюга, та кінцевими фрагментами, що містять третинні аміногрупи, карбоксильні групи і поєднані з основним ланцюгом естерними зв'язками.

В конденсованому стані синтезовані олігоетери являють собою високов'язкі речовини, що добре

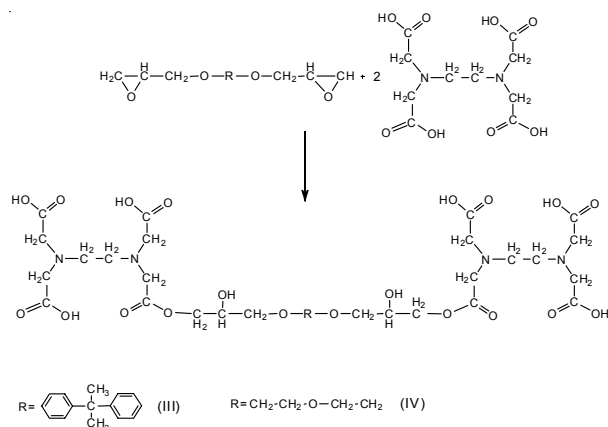


Схема 1. Синтез олігоестерів III, IV на основі EDTA та олігоепоксидів

розчиняються у воді, спирті, диметилформаміді. В ІЧ-спектрах наявні смуги поглинання таких груп: 3400см^{-1} – валентні коливання OH; 2930см^{-1} – валентні коливання CH_2 , CH_3 ; 1650см^{-1} – деформаційні коливання NH-груп і бензольного кільця; 1680см^{-1} – валентні коливання COOH; 1250см^{-1} – деформаційні коливання зв'язку C–O–C.

Основною характеристикою ефективності олігомерів є коефіцієнт затримки урану (КЗУ). Його визначали за відношенням різниці вихідної та кінцевої концентрації урану до вихідної концентрації, вираженої у відсотках. Вивчали вплив на КЗУ деяких фізико-хімічних параметрів, таких як вплив рН розчину, співвідношення олігомер:уран (β), концентрації урану та фонового електроліту.

Для встановлення впливу рН середовища на КЗУ готували модельні розчини з концентрацією урану 10мг/дм^3 та концентрацією фонового електроліту (CaCl_2) $0,01\text{моль/дм}^3$. Сюди ж додавали $0,1\%$ -ві розчини солей та олігоестерів у кількості, що забезпечувала масове співвідношення $\beta=4:1$. Величину рН розчину змінювали у межах від 2 до 7.

За збільшення рН від 2 до 6 для солі EDTA та гуанідинвмісного олігоестеру II спостерігали підвищення величини КЗУ від 0 до 74 %. За подальшого збільшення рН до 7 КЗУ зріс до 86 %. Решта олігомерів виявилися неефективними при затримці урану. Величина КЗУ не перевищувала 35 %, тому подальші дослідження проводили тільки з сіллю EDTA та гуанідинвмісним олігоестером II.

Для встановлення оптимального співвідношення β готували модельний розчин з концентрацією урану 20мг/дм^3 та концентрацією CaCl_2 $0,01\text{моль/дм}^3$. Проводили дослідження за рН 6. У розчин додавали розраховану кількість олігоестерів для отримання β у межах від 1:1 до 10:1.

З даних табл. 1 видно, що вказаний олігомер

Таблиця 1. Вплив β на КЗУ в модельних розчинах сіллю II

Співвідношення олігомер: уран (β)					
1:1	2:1	4:1	6:1	8:1	10:1
КЗУ, %					
84	86	89	79	92	93,5

Таблиця 2. Вплив концентрації урану на КЗУ сіллю II

Концентрація урану, мг/дм^3				
20	10	5	2,5	1
КЗУ, %				
76	65	56	71,6	71,5

затримує уран на 86–94 %. Оптимальне співвідношення для нього становить 4:1, оскільки при цьому витрачається менша кількість синтезованої олігомерної солі та досягається високе значення КЗУ.

При дослідженні впливу концентрації урану на КЗУ використовували модельні розчини з концентраціями урану в межах від 1 до 20мг/дм^3 та оптимальним рН 6, а співвідношення β рівне 4:1, концентрація CaCl_2 $0,01\text{моль/дм}^3$. Встановлено, що величина концентрації урану в межах від 1 до 20мг/дм^3 за рН 6, β 4:1, при цьому наявність CaCl_2 не впливає на значення КЗУ (табл. 2). Вказаний комплексоутворювач добре вилучає уран із модельних розчинів у широкому діапазоні концентрацій урану на 66–76 %.

Концентрація фонових електролітів у межах від $0,001$ до $0,02\text{моль/дм}^3$ теж істотно не впливає на величину КЗУ. Величина КЗУ залишається на рівні 77–80%.

При дослідженні олігомерних солей та олігоестерів на основі EDTA були отримані досить несподівані результати. Солі EDTA з олігоестерами I і II характеризуються однаковою архітектурою молекули, проте, відрізняються природою епоксидної складової. У випадку з ароматичною епоксидною складовою спостерігається затримання урану більше ніж на 84 %, а для солі з аліфатичною епоксидною складовою не перевищує 30 %. Отже, затримуюча здатність солей пов'язана не тільки з будовою молекули EDTA, а в першу чергу залежить від будови вихідного олігоепоксиду. Комплекс урану, утворений олігоестером на основі аліфатичного олігоепоксиду, завдяки низькій молекулярній масі та гнучкості молекули не затримується на мембрані з розміром пор $0,08\text{нм}$.

Отже, експериментальним шляхом доведено, що олігомери, отримані на основі EDTA за оптимальних умов (рН 6 і β 4:1) у поєднанні з ультрафільтрацією здатні затримувати уран. Найвищим КЗУ характеризується сіль EDTA та ароматичного гуанідинвмісного олігоестеру (86–94 %). Інші олігомери, синтезовані на основі EDTA неефективні при видаленні урану.

Література

1. Брык М.Т., Кочкодан В.М // Химия и технология воды. -1997.-**19**, №1.- С. 19-46.
2. Осипова Е.А. // Соросовский образовательный журнал. -1999.- № 8.- С. 40-47.
3. Rivas B.L., Pereira E.D., Moreno-Villoslada. I. // Prog. Polym. Sci.- 2003.- № 28.- Р. 173-208.
4. Корнилович Б.Ю., Ковальчук И.А., Пишико Г.Н. // Химия и технология воды. -2000.- **22**, № 1.- С. 66-73.
5. Боголепов А.А., Пишико Г.Н., Корнилович Б.Ю. // Химия и технология воды.- 2005.- **27**, № 4.- С. 343-356.
6. Руденко Л.И., Гуменная О.А., Хан В.Е., Джу́жа О.В., Вортман М.Я., Шевчук А.В., Клименко Н.С., Шевченко В.В. // Полімер. журн.-2008.- **30**, № 4.- С. 282-286.
7. Руденко Л.И., Гуменная О.А., Джу́жа О.В. // Вопр. химии и хим. техн. - 2009.- № 5.- С. 121-125.
8. Руденко Л.И., Гуменная О.А., Джу́жа О.В. // Радиохимия. - 2011.- **53**, № 4.- С. 381-384.
9. Аксеновська О.А., Вортман М.Я., Руденко Л.И., Джу́жа О.В., Лемешко В.М., Іванова Т.С., Шевченко В.В. // Полімер. журн.-2012.- **34**, № 2.- С. 179-184.
10. Аналитическая химия урана.-Москва: Изд.АН СССР, 1962.- 432 с.
11. Лукьянов В.Ф., Саввин С.Б., Никольская И.В. // Журн. аналит. химии. -1960.- **15**, № 3.-С. 311-314.
12. Криворучко А.П., Юрлова Л.Ю., Романюкина И.Ю. // Радиохимия. - 2010. - **52**, № 3.-С. 254-259.
13. Криворучко А.П., Юрлова Л.Ю., Романюкина И.Ю. и др. // Радиохимия. - 2010. - **52**, № 4. - С. 354-358.

Надійшла до редакції 25 липня 2012 р.