

УДК 544.5, 547.022

ТРАНСФОРМАЦИИ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ ^{60}Co

© 2022 г. Член-корреспондент РАН Н. П. Тарасова¹, А. А. Занин^{1,*}, Е. Г. Кривобородов¹

Поступило 20.12.2021 г.

После доработки 28.01.2022 г.

Принято к публикации 31.01.2022 г.

Впервые проведено исследование сравнительной устойчивости ионных жидкостей, содержащих алкилзамещенные катионы имидазолия и фосфония, под воздействием гамма-излучения (источник – нуклид ^{60}Co) в одинаковых условиях. Показано, что при воздействии гамма-излучения ^{60}Co (значение поглощенной дозы до 550 кГр) в присутствии кислорода воздуха фосфониевые и имидазолиевые ионные жидкости проявляют высокую радиолитическую стабильность. В указанных условиях выход радиолитических продуктов составляет не более 1 мас. %. Вместе с тем отмечено радиолитическое окрашивание имидазолиевых ионных жидкостей, чего не наблюдается в случае фосфониевых, в интервале исследованных значений поглощенной дозы. На основании ИК-, УФ-, ^1H ЯМР-спектроскопии и известных литературных данных выдвинуто предположение о наиболее вероятных механизмах трансформации имидазолиевых катионов ионной жидкости под воздействием гамма-излучения.

Ключевые слова: ионные жидкости, имидазолиевые ионные жидкости, фосфониевые ионные жидкости, гамма-излучение, радиолитическая трансформация

DOI: 10.31857/S2686953522020078

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одним из актуальных направлений исследований в химической технологии является поиск новых подходов к экстракции металлов из отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) [1, 2]. Промышленная переработка ОЯТ осуществляется в нескольких странах, включая Францию, Великобританию, Россию, Японию, Индию и Китай, с использованием процесса извлечения плутония и урана PUREX (*plutonium uranium reduction extraction*). PUREX – это процесс экстракции растворителем с применением трибутилфосфата $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$ (ТБФ, 30% в керосине) для селективного извлечения Pu(IV) и U(VI) из ОЯТ, растворенного в 3–6 М азотной кислоте [3–5].

ТБФ считается относительно хорошим экстрагентом, так как он дешев и селективен в отношении Am(IV) и Am(VI) , по сравнению с Am(III) и Am(V) . Он также гидролитически стабилен в сильноокислой среде, что необходимо для этого процесса. Однако ТБФ не является радиолитически стабильным и разлагается с образованием преимущественно дибутилфосфата (ДБФ). Это

мешает отделению U(VI) и Pu(IV) друг от друга и от продуктов их деления, поскольку ДБФ имеет отличные от ТБФ характеристики, влияющие на процесс экстракции [4].

Помимо этого, ТБФ имеет и другие недостатки, такие как довольно высокая вязкость (3.41 П при 298 К) и плотность (0.973 г см^{-3}), близкая по значению к плотности воды, что значительно осложняет процесс разделения фаз. С учетом данных обстоятельств появляется потребность в использовании инертных разбавителей, таких как парафиновые углеводороды, синтин, четыреххлористый углерод, бензол или керосин. При этом снижаются коэффициенты распределения плутония [5].

Также ТБФ – это легковоспламеняющаяся жидкость, пары которой образуют с воздухом взрывоопасные смеси. При попадании в глаза вызывает сильно выраженное раздражение, может вызвать сонливость и головокружение. Предполагается, что данное вещество может вызывать онкологические заболевания. При попадании в окружающую среду вещество весьма токсично для водных организмов – предельно допустимая концентрация в воде рыбохозяйственного назначения $\text{ПДК}_{\text{р.х.}} = 0.01 \text{ мг л}^{-1}$ [5].

В связи с вышесказанным в последние время интенсифицировались поиски альтернативы

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047 Москва, Россия

*E-mail: zanin.a.a@muctr.ru

ТБФ как экстрагирующего агента в PUREX-процессе [4, 5].

Привлекательным кандидатом на данную роль являются ионные жидкости (ИЖ), обладающие рядом уникальных физико-химических характеристик, таких как широкое электрохимическое окно, низкое давление пара, высокая сольватирующая способность по отношению ко многим веществам, возможность настраивать физические и химические свойства ИЖ путем сочетания различных катион-анионных пар [6].

Одним из наиболее важных аспектов в данной связи является исследование устойчивости ИЖ под воздействием ионизирующего излучения. Работы в этом направлении начались еще полвека назад с исследования процессов γ -радиолиза расплавленных нитратов Na, K и Ag [7]. Интерес к поведению ИЖ под воздействием γ -излучения значительно возрос в начале 2000-х годов. В работе [8] D. Allen и соавт. наблюдали значительное изменение окраски хлорида 1-гексил-3-метил-имидазолия $[C_6mim]Cl$ и нитрата 1-бутил-3-метил-имидазолия $[C_4mim]NO_3$ — с бесцветной до темно-красной — под воздействием γ -излучения ^{60}Co (при значениях поглощенной дозы до 400 кГр). Данное обстоятельство способствовало дальнейшей концентрации внимания исследователей на объяснении явления радиолитического потемнения имидазолиевых ИЖ. Так, в работе [9] исследовано поведение гидрофобных хлорида $[C_4mim]Cl$, гексафторфосфата $[C_4mim]PF_6$ и бис(трифторметилсульфонил)имида 1-бутил-3-метилимидазолия $[C_4mim][NTf_2]$ под действием γ -излучения ^{137}Cs (при поглощенной дозе более 1200 кГр) в инертной атмосфере Ag и на воздухе, а также с добавлением воды, в целях идентификации природы радиолитического изменения цвета ИЖ. Посредством комплекса методов физико-химического анализа (электронная и 1H ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия с ионизацией электроспреем) было установлено, что присутствие кислорода и воды не оказывает значимого влияния на радиолитическое потемнение образцов. Авторы связали изменение окраски с трансформацией катионов ИЖ под действием γ -излучения ^{137}Cs и образованием радикалов с различными временами жизни. Необходимо отметить, что в большинстве работ, посвященных данной тематике, радиационно-химический выход радиолитических продуктов оценивался как крайне низкий [10–20] (например, 1×10^{-7} моль Дж $^{-1}$ [20]).

В дальнейшем представителями различных научных групп были предприняты попытки установления механизма радиолиза имидазолиевых ИЖ. Так, например, в работе [21] Y. Wang и соавт. использовали бис(2-прополокси)каликс-4]краун-6 (БПК6) в качестве добавки в растворы исследуемых имидазолиевых ИЖ в целях даль-

нейшего определения продуктов γ -радиолиза (источник — ^{137}Cs) ИЖ посредством сопоставления результатов РФЭС и квантово-химических расчетов при использовании теории функционала плотности (DFT) на уровне теории B3LYP/6-31G(d). В результате путем определения и расчетов энергетических различий между замещенными радиолитическими продуктами с различными сайтами замещения были идентифицированы продукты γ -радиолиза в системах БПК6–ИЖ. На основании работы Y. Wang и ряда других работ [8–20] было выдвинуто несколько предположений о механизме радиолитической трансформации имидазолиевых ИЖ. Однако однозначно механизм пока не установлен, что обуславливает актуальность продолжения исследований в данном научном направлении.

Следует отметить, что исследований радиолитической стабильности ИЖ с катионами, отличными от имидазолиевых, насчитывается не так много. В работе [22] было рассмотрено влияние γ -излучения ^{60}Co на физико-химические свойства фосфониевых ИЖ. Результаты показали, что фосфониевые ИЖ на примере бромиды $[P_{14666}]Br^-$, дицианамиды $[P_{14666}][DCA]$, бис(трифторметилсульфонил)имида тетрадецилтригексилфосфония $[P_{14666}][NTf_2]$, метилсульфата трибутилметилфосфония $[P_{4441}][MeSO_4]$ и тосилата триизобутилметилфосфония $[PTiBMe][TsO]$ относительно устойчивы к радиолитической деградации. Однако при высоких поглощенных дозах (768 кГр) образуются измеримые количества низкомолекулярных органических соединений, возникновение которых авторы связывают с радиолитической диссоциацией связи P–C в катионной части ИЖ.

Таким образом, можно констатировать, что по имеющимся в открытых источниках экспериментальным данным трудно оценить относительную устойчивость ИЖ с различными катионами, а также судить о механизме их радиолитической деградации. В связи с этим целью настоящей работы стало исследование сравнительной устойчивости имидазолиевых и фосфониевых ИЖ под воздействием γ -излучения ^{60}Co при одинаковых условиях (поглощенная доза 550 кГр, присутствие кислорода воздуха, степень чистоты ИЖ, достигаемая при коммерческом синтезе).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали следующие ионные жидкости фирмы Merck (Германия): трифторметансульфонат 1-бутил-3-метилимидазолия ($[C_4mim][SO_3CF_3]$, 99.9%), тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия ($[C_4mim][BF_4]$, 99.9%); и фирмы Nippon Chemical Industrial Co., Ltd. (Япония): тетрафторборат 3-бутилдодецилфосфония ($[P_{44412}][BF_4]$,

98%), бис(трифторметилсульфонил)имид 3-бутил-октилфосфония ($[P_{4448}][NTf_2]$, 98%), бис(трифторметилсульфонил)имид 3-бутилододецилфосфония ($[P_{44412}][NTf_2]$, 98%), бис(трифторметилсульфонил)имид 3-бутилметилфосфония ($[P_{4441}][NTf_2]$, 98%), бис(трифторметилсульфонил)имид 3-этилоктилфосфония ($[P_{2228}][NTf_2]$, 98%), бис(трифторметилсульфонил)имид 3-этилододецилфосфония ($[P_{22212}][NTf_2]$, 98%), тетрафторборат 3-бутилоктилфосфония ($[P_{4448}][BF_4]$, 98%).

Облучение ИЖ γ -квантами ^{60}Co (энергия 1.25 МэВ) проводили на установке МРХ- γ -100. Мощность поглощенной дозы $P = 400$ Гр $мин^{-1}$, поглощенная доза $D = 550$ кГр. Дозиметрический контроль осуществляли с помощью дозиметра Фрикке марки СЕМ DT-9501 с пересчетом на реакционную систему.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При облучении исследуемых ИЖ γ -квантами ^{60}Co до поглощенной дозы 550 кГр было отмечено изменение цвета образцов имидазолиевых ИЖ с бесцветного на темно-красный, что также наблюдалось в ряде предшествующих работ [8–21, 23–28]. Фосфониевые ИЖ в таких условиях облучения оставались бесцветными или слабожелтыми. В ИК-спектрах, зарегистрированных для всех исследованных образцов до и после облучения, значимых отличий выявлено не было, также, как и в 1H ЯМР-спектрах. В табл. 1 приведены значения химических сдвигов сигналов исследуемых имидазолиевых ИЖ до и после облучения.

Данное обстоятельство свидетельствует о невысоком выходе продуктов радиолитического распада (менее 1 мас. %), так как это значение является пороговым для обнаружения примесных компонентов при регистрации 1H ЯМР-спектров. Полученный результат не противоречит таковому, описанному ранее в работе [9].

Основываясь на данных электронной спектроскопии (рис. 1) в совокупности с результатами ИК- и 1H ЯМР-спектроскопии, можно заключить, что фосфониевые ИЖ устойчивы к действию γ -излучения в диапазоне поглощенных доз до 550 кГр, тогда как имидазолиевые ИЖ подвергаются определенной трансформации.

Анализ УФ-спектров, записанных для образцов имидазолиевых ИЖ, позволяет высказать предположение о радиолитической трансформации катионной части исследуемых ионных структур. Об этом свидетельствует тот факт, что, несмотря на различные анионы (BF_4^- и $SO_3CF_3^-$), характер полос поглощения в УФ-спектре двух имидазолиевых ИЖ, подвергшихся облучению γ -квантами ^{60}Co , идентичен (рис. 1б, 1в). Известно, что положение пика поглощения в электронных

Таблица 1. Таблица химических сдвигов протонов в спектрах 1H ЯМР исследованных имидазолиевых ИЖ

Исследуемая ИЖ	Химический сдвиг сигнала, м. д.	
	до облучения	после облучения (^{60}Co , 550 кГр)
$[n-BuMeIm][BF_4]$	0.92	0.93
	1.30	1.33
	1.82	1.81
	3.83	3.87
	4.17	4.16
	7.52	7.51
	8.73	8.74
$[n-BuMeIm][SO_3CF_3]$	0.90	0.91
	1.32	1.35
	1.84	1.83
	3.88	3.92
	4.21	4.25
	7.57	7.55
	8.79	8.76

спектрах имидазолиевых соединений зависит от длины алкильной цепи в первом положении имидазолиевого кольца. Так, пик поглощения, относящийся к гексильному фрагменту, смещен относительно бутильного на 7 нм [15]. Поглощение в области 250–400 нм характерно для некоторых имидазолиниевых и имидазолидиниевых структур с заместителями в виде алкильных групп во втором положении кольца [29]. Например, в УФ-спектре 1-*n*-2-гептодецилимидазолина наблюдается полоса поглощения 250–350 нм, соответствующая гептодецильной цепи во втором положении цикла, широкая полоса с пиком 230 нм относится к C=N-связи [30]. Данные факты могут свидетельствовать в пользу трансформации имидазолиевых катионов с участием короткоживущих радикалов, приводящей к образованию новых структур с заместителем во втором положении имидазолиевого кольца. Возможность образования необходимого для данного процесса катион-радикала $[C_4mim]^+$ в результате гомолитической диссоциации связи N–C2 имидазолиевого кольца (схема 1) отмечалась и в большинстве ранее проводившихся исследований

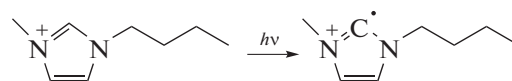


Схема 1. Образование катион-радикала $[C_4mim]^+$ под воздействием γ -излучения.

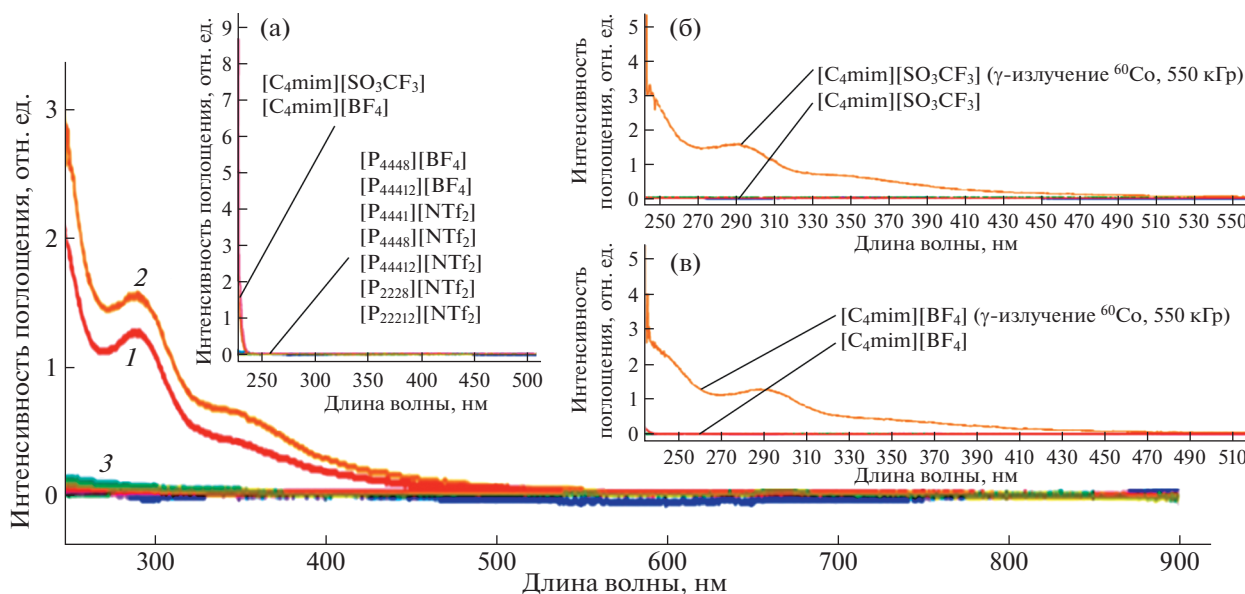


Рис. 1. УФ-спектры исследованных ИЖ после облучения γ -квантами (550 кГр): [C₄mim][SO₃CF₃] (спектр 1); [C₄mim][BF₄] (спектр 2); [P₄₄₄₈][BF₄], [P₄₄₄₁₂][BF₄], [P₄₄₄₁][NTf₂], [P₄₄₄₈][NTf₂], [P₄₄₄₁₂][NTf₂], [P₂₂₂₈][NTf₂], [P₂₂₂₁₂][NTf₂] (спектр 3). (а) УФ-спектры исследованных ИЖ до облучения γ -квантами; (б) сравнение УФ-спектров [C₄mim][SO₃CF₃] до и после облучения γ -квантами; (в) сравнение УФ-спектров [C₄mim][BF₄] до и после облучения γ -квантами.

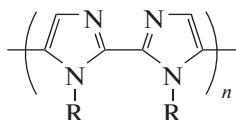


Рис. 2. Структура полимерных имидазолиевых ИЖ, имеющих связь С2–С2.

[8, 9, 14–21, 23–28] и подтверждена данными масс-спектрометрии [21], ЭПР [29] и квантово-химических расчетов [21, 30].

Помимо этого, в процессе γ -радиолиза имидазолиевых ИЖ наиболее вероятно образование метилимидазолиевого катион-радикала [mim]^{•+}, возникающего в результате отрыва бутильного фрагмента от атома азота в первом положении имидазолиевого кольца, катион-радикала [C₄'mim]⁺ при потере атома водорода из бутильной цепи [9].

В последнем случае в дальнейшем возможно образование устойчивых структур, образующихся в результате рекомбинации (схема 2).

Образование таких структур, возникающих в результате рекомбинации по схеме 2, косвенно подтверждается данными УФ-спектроскопии полимерных имидазолиевых ИЖ [31]. В УФ-спектрах некоторых высокомолекулярных имидазолиевых ИЖ, соединенных по второму положению С2 (рис. 2), присутствует полоса поглощения

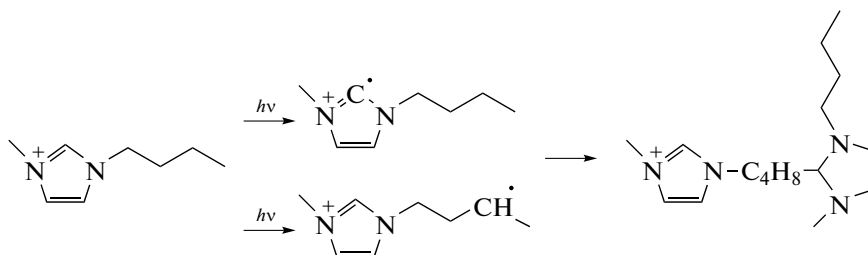


Схема 2. Образование катион-радикалов [C₄mim]⁺ и [C₄'mim]⁺ под воздействием γ -излучения с последующей рекомбинацией.

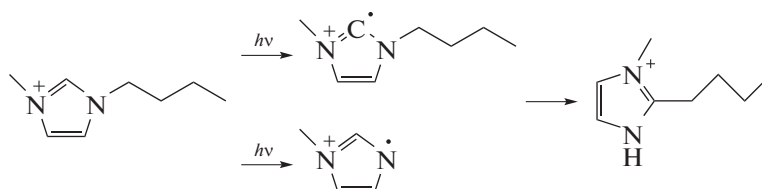


Схема 3. Предполагаемый механизм трансформации катиона 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия под воздействием γ -излучения.

с характерным максимумом в области 290 нм, причем данные образцы имеют схожий с облученными имидазолиевыми ИЖ красный цвет. Возможность образования полимерных структур в результате рекомбинации продуктов γ -радиолиза также отмечалась ранее [9].

Появление полосы поглощения с пиком около 290 нм в УФ-спектре имидазолиевых ИЖ после облучения может быть объяснено внутримолекулярной перегруппировкой при деструкции имидазолиевого катиона, инициированной γ -излучением, с отрывом бутильной группы и образованием катион-радикалов $[\text{mim}]^+$ и $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ и последующим присоединением ее по другому положению цикла (схема 3).

Однако необходимо отметить, что высказанное предположение не объясняет изменение характера поглощения излучения в видимом диапазоне, так как имидазолиевые структуры с замещенной во втором положении алкильной группой имеют бледно-желтый цвет, либо бесцветны.

ВЫВОДЫ

Фосфониевые и имидазолиевые ионные жидкости демонстрируют высокие показатели радиолитической стабильности при воздействии на них гамма-излучения ^{60}Co до поглощенной дозы 550 кГр. Фосфониевые ионные жидкости в меньшей степени подвержены радиолизу в условиях описанного эксперимента, нежели имидазолиевые. Трансформация имидазолиевых катионов, вероятнее всего, сопряжена с образованием катион-радикалов различной структуры и их дальнейшим превращением в структуры с замещенной группой во втором положении имидазолиевого кольца. Выдвинутое предположение основано на результатах анализа реакционных систем методами ^1H ЯМР-спектроскопии, ИК- и УФ-спектроскопии, известных литературных данных и позволяет объяснить появление новых интенсивных полос поглощения в УФ-спектрах имидазолиевых ИЖ, подвергшихся облучению гамма-квантами ^{60}Co .

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам Всероссийского научно-исследовательского института физико-технических и радиотехнических измерений (ВНИИФТРИ) за предоставленную возможность использования установки МРХ- γ -100 и главному научному сотруднику ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева Полякову Владимиру Анатольевичу за работу и предоставление аналитических данных.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева (проект № 2020-040).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карелин В.А., Петлин И.В., Журавлев Н.А., Карелина Н.В., Распутин И.В. // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2021. Т. 29. № 3. С. 320–325. <https://doi.org/10.15372/KhUR2021308>
2. Емельянов А.С., Белова Е.В., Пономарев А.В., Мясоедов Б.Ф. // *Радиохимия*. 2020. Т. 62. № 5. С. 391–395. <https://doi.org/10.31857/S0033831120050044>
3. Белова Е.В., Скворцов И.В., Соколов И.П., Мясоедов Б.Ф. // *Радиохимия*. 2020. Т. 62. № 6. С. 498–504. <https://doi.org/10.31857/S0033831120060052>
4. Кулагин В.А., Кулагина Т.А., Матюшенко А.И. // *Журнал СФУ. Техника и технологии*. 2013. Т. 6. № 2. С. 123–149.
5. Ravi Kanth M.V.S.R., Pushpavanam S., Narasimhan S., Murty B.N. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. № 45. P. 20788–20796. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b03899>
6. Груздев М.С., Колкер А.М. Основные синтетические методы получения ионных жидкостей. В кн.: А.Ю. Цивадзе (ред.). *Ионные жидкости: теория и практика*. Иваново: АО “Ивановский издательский дом”, 2019. С. 16.
7. Kaleciński J. // *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* 1972. V. 4. P. 171–179. [https://doi.org/10.1016/0020-7055\(72\)90043-5](https://doi.org/10.1016/0020-7055(72)90043-5)
8. Allen D., Baston G., Bradley A.E., Gorman T., Haile A., Hamblett I., Hatter J.E., Healey M.J.F., Hodgson B., Lewin R., Lovell K.V., Newton B., Pinner W.R., Rooney D.W., Sanders D., Seddon K.R., Sims H.E., Thied R.C. //

- Green Chem. 2002. V. 4. P. 152–158.
<https://doi.org/10.1039/B111042J>
9. Berthon L., Nikitenko S.I., Bisel I., Berthon C., Faucon M., Saucerotte B., Zorz N., Moisy P. // Dalton Trans. 2006. V. 21. P. 2526–2534.
<https://doi.org/10.1039/B601111J>
 10. Jagadeeswara Rao Ch., Venkatesan K.A., Tata B.V.R., Nagarajan K., Srinivasan T.G., Vasudeva Rao P.R. // Radiat. Phys. Chem. 2011. V. 80. № 5. P. 643–649.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2011.01.012>
 11. Tarabek P., Liu S., Haygarth K., Bartels D.M. // Radiat. Phys. Chem. 2009. V. 78. P. 168–172.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2008.11.006>
 12. Yuan L., Peng J., Xu L., Zhai M., Li J., Wei G. // Radiat. Phys. Chem. 2009. V. 78. P. 1133–1136.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2009.07.003>
 13. Dhiman S.B., Goff G.S., Runde W., LaVerne J.A. // J. Nucl. Mater. 2014. V. 453. № 1–3. P. 182–187.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.06.056>
 14. Shkrob I., Marin T., Cheremisinov S., Wishart J. // J. Phys. Chem. B. 2011. V. 115. № 37. P. 10927–10942.
<https://doi.org/10.1021/jp206579j>
 15. Shkrob I., Marin T., Cheremisinov S., Wishart J. // J. Phys. Chem. B. 2011. V. 115. № 14. P. 3872–3888.
<https://doi.org/10.1021/jp2003062>
 16. Ao Y.Y., Yuan W.J., Yu T.L., Peng J., Li J.Q., Zhai M.L., Zhao L. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 17. № 5. P. 3457–3462.
<https://doi.org/10.1039/c4cp04294h>
 17. Guleria A., Singh A., Adhikari S., Sarkar S.K. // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 609–625.
<https://doi.org/10.1039/C3DT51265G>
 18. Mincher B.J., Wishart J.F. // Solvent Extr. Ion Exch. 2014. V. 32. № 6. P. 563–583.
<https://doi.org/10.1080/07366299.2014.925687>
 19. Ao Y., Peng J., Yuan L., Cui Z., Li C., Li J., Zhai M. // Dalton Trans. 2013. V. 42. № 12. P. 4299–4305.
<https://doi.org/10.1039/C2DT32418K>
 20. Le Rouzo G., Lamouroux C., Dauvois V., Dannoux A., Legand S., Durand D., Moisy P., Moutiers G. // Dalton Trans. 2009. V. 38. № 31. P. 6175–6184.
<https://doi.org/10.1039/B903005K>
 21. Wang Y., Peng J., Huang W., Sheng L., Li J., Ao Y., Zhai M. // Radiat. Phys. Chem. 2019. V. 165. P. 130–134.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108408>
 22. Morco R., Joseph J., Wren C. // RSC Adv. 2015. V. 5. № 36. P. 28570–28581.
<https://doi.org/10.1039/C4RA13115K>
 23. Wang S.J., Ao Y.Y., Zhou H.Y., Yuan L.Y., Peng J., Zhai M.L. // Acta Phys.-Chim. Sin. 2014. V. 30. P. 1597–1604.
<https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB201406271>
 24. Yuan L.Y., Peng J., Zhai M.L., Li J.Q., Wei G.S. // Radiat. Phys. Chem. 2009. V. 78. P. 737–739.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2009.03.064>
 25. Qi M., Wu Q., Li Q., Luo Y. // Radiat. Phys. Chem. 2008. V. 77. P. 877–883.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2007.12.007>
 26. Qi M., Wu G., Chen S., Liu Y. // Radiat. Res. 2007. V. 167. P. 508–514.
<https://doi.org/10.1667/RR0727.1>
 27. Shkrob I.A., Chemerisov S.D., Wishart J.F. // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. № 40. P. 11786–11793.
<https://doi.org/10.1021/jp073619x>
 28. Ao Y.Y., Xu M., Peng J., Li J.Q., Zhai M.L., Wu G.Z. // J. Nucl. Sci. Tech. 2015. V. 26. № 3. Article 030302.
<https://doi.org/10.13538/j.1001-8042/nst.26.030302>
 29. Lestari I., Rahayu D., Nurani D., Krisnandi Y., Budianto E. // AIP Conf. Proc. 2019. V. 2168. № 1. Article 020066.
<https://doi.org/10.1063/1.5132493>
 30. Ferm R., Riebsomer J., Martin E., Daub G. // J. Org. Chem. 1953. V. 18. № 6. P. 643–648.
<https://doi.org/10.1021/jo01134a004>
 31. Yamamoto T., Uemura T., Tanimoto A., Sasaki S. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 4. P. 1047–1053.
<https://doi.org/10.1021/ma0211232>

TRANSFORMATIONS OF IMIDAZOLIUM IONIC LIQUIDS UNDER THE INFLUENCE OF ^{60}Co GAMMA RADIATION

Corresponding Member of the RAS N. P. Tarasova^a, A. A. Zanin^{a,*}, and E. G. Krivoborodov^a

^a Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047 Moscow, Russian Federation

*E-mail: zanin.a.a@muctr.ru

The comparative stability of ionic liquids containing alkyl-substituted imidazolium and phosphonium cations under the influence of gamma radiation (source – ^{60}Co nuclide) under the same conditions was studied for the first time. It is shown that when exposed to gamma radiation of ^{60}Co (absorbed dose value up to 550 kGy) in the presence of air oxygen, phosphonium and imidazolium ionic liquids exhibit high radiolytic stability. Under these conditions, the yield of radiolytic products is no more than 1 wt %. At the same time, radiolytic staining of imidazolium ionic liquids was noted, which is not observed in the case of phosphonium, in the range of the studied values of the absorbed dose. Based on IR, UV, and ^1H NMR spectroscopy and known literature data, an assumption has been made about the most probable mechanisms of transformation of imidazolium cations of an ionic liquid under the influence of gamma radiation.

Keywords: ionic liquids, imidazolium ionic liquids, phosphonium ionic liquids, gamma radiation, radiolytic transformation