# \_\_\_\_\_ РАДИАЦИОННАЯ \_\_\_\_\_ ХИМИЯ

УДК 541.11:542.61:544.54

# ПРЯМОЕ И КОСВЕННОЕ ДЕЙСТВИЕ ПУЧКА ЭЛЕКТРОНОВ НА N,N,N',N'-ТЕТРА-Н-ОКТИЛ-ДИГЛИКОЛЬАМИД В УГЛЕВОДОРОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ

© 2021 г. Ю. В. Серенко<sup>*a*</sup>, А. В. Пономарев<sup>*a*</sup>, \*, Е. В. Белова<sup>*a*</sup>

<sup>а</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп., 31, Москва, 119071 Россия

\**E-mail: ponomarev@ipc.rssi.ru* Поступила в редакцию 03.02.2021 г. После доработки 29.06.2021 г. Принята к публикации 06.07.2021 г.

Исследован радиолиз радиохимической экстракционной системы на основе N,N,N',N' тетра-н-октилдигликольамида (ТОДГА), растворенного (0.15–0.2 М) в смеси Изопар-М с н-деканолом или н-нонанолом. Содержание спирта составляло 6 и 20 об. %. Для облучения использовался пучок ускоренных электронов с энергией 8 МэВ. Показано, что фрагментация является доминирующим радиолитическим превращением ТОДГА, приводящим к преимущественному образованию N,N-диоктилацетамида и 2-гидрокси-N,N-диоктилацетамида. Обнаружены продукты диссоциативного присоединения аклокси-радикалов к карбонильным группам ТОДГА. Общий выход деградации ТОДГА в экстракционной системе не превышает 0.5 мкмоль/Дж. Деградация малочувствительна к типу спирта, но зависит от содержания спирта в растворе.

Ключевые слова: радиолиз, экстракционная система, ТОДГА, Изопар-М, спирт, алкокси-радикалы

DOI: 10.31857/S0023119321060115

#### введение

Радиационная химия играет ключевую роль в выборе долговечных и безопасных экстракционных систем, предназначенных для извлечения радиоизотопов из отработавшего ядерного топлива. Радиолитические процессы могут приводить к различным темпам снижения эксплуатационных качеств экстрагента в зависимости от состава экстракционной системы. Поэтому выяснение механизма радиолиза экстракционных сред играет принципиально важную роль в оптимизации их состава [1]. Дигликольамиды [2-4] представляются одними из наиболее интересных современных экстрагентов, обладающих высокой экстракционной способностью и простотой утилизации. Среди них выделяется TODGA, N,N,N',N'-тетран-октиламид дигликолевой кислоты, зарекомендовавший себя перспективным экстрагентом для извлечения An(III) and Ln(III) из высококонцентрированных растворов азотной кислоты [5–7]. При совершенствовании состава разбавителей для ТОДГА, вопросы радиационной стойкости экстракционной системы тесно переплетаются с вопросами экстракционной эффективности, регенерируемости, пожаро- и взрывобезопасности. Практические соображения указывают на целесообразность использования углеводородно-спирто-

455

вых разбавителей. В частности, углеводородная фракция может быть представлена смесью изопарафинов  $C_{13}$ — $C_{14}$  (Изопар-М), а спиртовая фракция — н-нонанолом или н-деканолом [8, 9]. Сведения о радиационной стойкости ТОДГА в таких смешанных разбавителях малочисленны и противоречивы, хотя основные каналы фрагментации молекулы ТОДГА известны [10, 11]. В настоящей работе рассматриваются превращения ТОДГА в смеси тяжелого спирта с Изопар-М при высокой поглощенной дозе ускоренных электронов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ И МЕТОДЫ

Экстракционные смеси, состоящие из TODGA (N,N,N',N' тетра-н-октил дигликольамид), Изопар-М (смесь изопарафинов с диапазоном кипения  $208-257^{\circ}$ С) и алифатического спирта (н-деканол или н-нонанол), были получены от АО "Радиевый институт им. В.Г. Хлопина". Помимо Изопар-М, смесь S1 содержала 0.15 М ТОДГА и 6 об. % н-деканола, смесь S2 – 0.15 М ТОДГА и 6 об. % н-нонанола, смесь S3 – 0.2 М ТОДГА и 20 об. % н-деканола, смесь S4 – 0.2 М ТОДГА и 20 об. % н-нонанола.

Смеси облучались в цилиндрическом стеклянном реакторе с гидрозатвором при  $17 \pm 2^{\circ}$ C сканируемым пучком ускоренных электронов от линейного ускорителя УЭЛВ-10-10-С-70 (энергия 8 МэВ, длительность импульса 6 мкс, частота повторения импульсов 300 Гц, средний ток пучка 700 мкА, частота вертикального сканирования 1 Гц, ширина развертки 245 мм). Использовалось прерывистое облучение: интервал облучения до дозы 10 кГр (мощность дозы 0.22 кГр/с) чередовался интервалом остывания образца в течение 10 мин. Дозиметрия осуществлялась с помощью пленочных дозиметров – сополимер с феназиновым красителем СО ПД(Ф)Р-5/50 (ГСО 7865-2000). Суммарная поглощенная доза в каждом образце составила 500 кГр.

Для анализа образцов использовались газожидкостной хроматограф Thermo Scientific Trace 1310 с масс-спектрометрическим детектором ISQ (ионизация электроннами, 70 эВ) и газожидкостной хроматограф Trace 1310 с пламенно-ионизационным детектором. Применялся режим деления потоков (1:20 и 1:5) в гелии (расход 1.2 мл/мин). Разбавителем проб служил ацетон. Использовались колонки Thermo с соотношением полидифенилсилоксан/полидиметилсилоксан = 5 : 95 длиной 15 м (TG-5MS, 15 м × 0.25 мм) и 30 м  $(TG-5MS, 30 \text{ м} \times 0.25 \text{ мм})$  соответственно. Идентификацию продуктов проводили по масс-спектрам и индексам удерживания с использованием базы NIST-2017. По результатам повторных опытов, относительная погрешность измерений не превышала 10%.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ТОДГА обладает наименьшей радиационной стойкостью среди компонентов в образцах S1 и S2. При 0.5 МГр убыль ТОДГА достигает почти 3/4 от его начальной концентрации. Радиационно-химические выходы деградации ТОДГА (0.41–0.43 мкмоль/Дж) примерно в четыре раза выше выхода деградации спирта (0.11–0.12 мкмоль/Дж), причем замена н-деканола (образец S1) на н-нонанол (S2) мало влияет на эти выходы. Повышение содержания спирта до 20 об. % (образцы S3 и S4), приводит к небольшому увеличению деградации ТОДГА (до 0.48 мкмоль/Дж), тогда как выход деградации самого спирта возрастает почти в пять раз – до 0.52 мкмоль/Дж.

Во всех облученных образцах S1—S4 регистрируются только продукты легче ТОДГА. Более тяжелые продукты не наблюдаются. Это указывает на то, что разрыв скелетных связей является главным радиолитическим превращением молекул ТОДГА в смеси алкан/спирт. Ключевые продукты конверсии ТОДГА показаны на рис. 1. Соединения P1-P5 и P7 представляют собой продукты разрыва внутренних связей в молекуле ТОДГА. Остальные соединения относятся к продуктам комбинации фрагментов ТОДГА с алкильными и алкокси радикалами. Причем преобладающими местами присоединения являются карбонильные группы ТОДГА.

Радиолитическое образование алкильных радикалов обусловлено несколькими конкурирующими процессами: распад возбужденных молекул и ионов алканов (Изопар-М), ион-молекулярные реакции с участием первичных катионрадикалов алканов, парная нейтрализация первичных ионов, отрыв Н атомов в реакциях алканов с малыми радикалами (прежде всего, Н, ОН и СН<sub>3</sub>), а также фрагментация молекул алифатического спирта [12, 13]. Отношение выходов разрыва С-С и С-Н связей составляет около 0.5 как для алканов, так и для алифатических спиртов C<sub>5</sub>-C<sub>16</sub> [14, 15]. В изо-алканах выход разрыва С-С связей выше, чем в линейных гомологах. Изоалканы – доминирующие компоненты в исследованной экстракционной системе. Они испытывают прямое действие излучения, т.е. непосредственно поглощают энергию излучения. Спирт содержится в меньшем количестве, но его электронная доля тоже достаточна для прямого поглощения энергии. Соответственно, радиолиз предоставляет широкий набор алкильных радикалов, длина которых меньше или равна длине исходных молекул Изопар-М и алкильного заместителя в молекуле спирта. Очевидно, продукты Р9 и Р10 образуются с участием алкильных радикалов. В частности, среди продуктов радиолиза экстракционной системы наблюдаются легкие углеводороды С<sub>4</sub>-С<sub>9</sub>, т.е. более легкие, чем компоненты Изопар-М. За исключением продуктов С7, выход алканов и алкенов тем больше, чем длиннее их углеводородный скелет (рис. 2).

Предшественником алкокси-радикалов являются молекулы спиртов. Разрыв О—Н связи в спирте происходит легче, чем разрыв С—Н связи. Поэтому, невзирая на преобладание С—Н связей, выход разрыва О—Н связей с образованием алкоксирадикалов, может достигать 0.2 мкмоль/Дж [13, 15]. Алкокси-радикалы легко отрывают Н от окружающих молекул или присоединяются по двойным связям [16]. Вероятно, образование эфиров Р6, Р8, Р10 и Р11 обусловлено именно реакциями диссоциативного присоединения алкокси-радикалов:



Наблюдаемый выход деградации ТОДГА существенно выше, чем это ожидается из его электронной доли. В частности, выход радиолитиче-

ние Н чаще приводит к ослаблению N-C связи в

**P**3



алкокси-N,N-диоктилфо

**P2** 

**P1** 

алкилэфир

дигликолевой кислоты

Рис. 1. Продукты деградации ТОДГА в образцах S1-S4; ( $C_8$ ) – октил, ( $C_x$ )O – алкокси группа, где х равно 9 или 10 в зависимости от вводимого спирта – нонанола или деканола;  $(C_v)$  – алкил, где у варьируется от 4 до 10.

При разрыве С-Н связей происходит образование намного менее реакционноспособных гидроксиалкильных радикалов, преимущественно, α-гидроксиалкильных радикалов [13]. Их исчезновение более вероятно происходит в процессах рекомбинации с алкильными радикалами.

Для радиолиза спиртов характерен также разрыв связей С-О. Образуемый при этом радикал ОН может [13, 15, 17], с одной стороны, порождать воду (за счет Н-отрыва), а с другой стороны присоединяться к непредельным соединениям, в частности, к карбонильным группам ТОДГА или к С=С связям в таутомере ТОДГА. Присоединение ОН аналогично реакции (1), но в этом случае образующийся ОН-аддукт, вероятно, оказывается нестабильным и распадается с элиминированием СО<sub>2</sub> (важный компонент в газообразных продуктах радиолиза) и РЗ

$$\overset{OH}{\longrightarrow} \overset{(C_8)_2N}{\longrightarrow} \overset{O}{\longrightarrow} \overset{(C_8)_2N}{\longrightarrow} \overset{O}{\longrightarrow} \overset{(C_8)_2N}{\longrightarrow} \overset{(C_8)_$$

В свою очередь, диссоциативное присоедине-

ской деградации спирта в растворах S1 и S2 почти в 4 раза меньше, чем выход разложения TODGA, хотя их электронные доли сопоставимы. Такой эффект может быть обусловлен тем, что молекулы ТОДГА являются более эффективными радикальными и ионными акцепторами по сравнению с молекулами алканов и спирта. К тому же, потенциалы ионизации и возбуждения ТОДГА ниже, чем у алканов и спирта [18]. Следовательно, в облученной экстракционной системе вероятен перенос избыточной энергии и заряда от молекул разбавителя к ТОДГА. Соответственно, существенная часть продуктов деградации ТОДГА обусловлена распадом возбужденных молекул и ионов. Наблюдаемые выходы главных продуктов в S1 и S2 приведены на рис. 3. Видно, что выходы слабо зависят от типа спирта. Столь же слабое влияние замены деканола на нонанол наблюдается в случае растворов S3 и S4. Пример выходов продуктов в S4 представлен на рис. 4.

P4

Из рис. 3 и 4 следует, что наибольшие выходы наблюдаются для соединений Р1 и Р2, представляющих собой продукты разрыва связи С-О. Преобладающий разрыв эфирных связей характерен при радиолизе, как для простых, так и для сложных, эфиров [15, 19]. Такой разрыв может происходить при распаде первичных катион-радикалов ТОДГА (CR<sup>+</sup>)



**Рис. 2.** Радиационно-химические выходы G алканов и алкенов (n – число атомов С в молекуле) в облученном образце S2 при поглощенной дозе 0.5 МГр.

$$CR^{\ddagger} \longrightarrow \begin{array}{c} K & O & R_{ox} \\ (C_8)_2 N & \downarrow \\ (C_8)_2 N & \downarrow \\ + H_2 \end{array} + \begin{array}{c} O & O \\ O & \downarrow \\ N(C_8)_2 \end{array}, (3)$$

а также при гомолитическом распаде возбужденных молекул ТОДГА (М\*)

$$M^* \longrightarrow \begin{array}{c} R_{Alk} & R_{ox} \\ 0 & 0 \\ (C_8)_2 N & CH_2 \end{array} + \begin{array}{c} 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{array} + \begin{array}{c} 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{array} + \begin{array}{c} (4) \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{array}$$

Далее радикал алкоксильного типа R<sub>ох</sub> превращается в P2 посредством быстрого отщепления H-атома от соседних молекул Изопар-М или спирта. В свою очередь P1 образуется в результате нейтрализации осколочного катиона K или по-



Как было показано выше, разрыв  $\alpha$ -С–С связей и С–N связей происходит преимущественно в процессах косвенного действия излучения при участии алкокси-радикалов, возникающих из спирта. Увеличение концентрации спирта приводит к повышению степени разложения ТОДГА, а также к росту выходов продуктов рекомбинации алкоксии алкил- радикалов (Р6, Р8-Р11). При диссоциативном присоединении алкокси-радикалов к карбонильной группе молекулы ТОДГА, результатом разрыва С–N связей являются продукты Р5 и Р7. Вместе с тем, часть аддуктов претерпевает разрыв С–С-связи в  $\alpha$ -положении относительно карбонильной группы с образованием Р8. Результатом разрыва  $\alpha$ -С–С связи является также Р9.



**Рис. 3.** Наблюдаемые выходы *G* основных продуктов деградации ТОДГА в облученных растворах S1 и S2.

средством диспропрционирования радикала алкильного типа R<sub>alk</sub> с алкильными радикалами, возникающими из алкана или спирта. Диспропрционирование двух R<sub>alk</sub> друг с другом не происходит, вероятно, из-за структурных особенностей этих радикалов и из-за их относительно малой концентрации. При масс-спектрометрии, когда ионизация ТОДГА осуществляется электронами низких энергий, главную роль играют разрывы С-С и С-N связей, смежных с карбонильной группой. Вероятно, такие разрывы с образованием РЗ, Р4, Р5 и Р7 могут происходить и при облучении высокоэнергетическими электронами, однако разрыв эфирной связи в центре молекулы ТОДГА является в этом случае доминирующим. Относительно невысокая вероятность разрыва α-С-С связи может быть обусловлена, в частности, кетоенольной таутомерией, характерной для возбужденных молекул карбонильных соединений [20]

$$\begin{array}{c} \text{HO} \quad (C_8)_2 \text{N} \\ \hline \\ (C_8)_2 \text{N} \quad O \end{array} \end{array} O \text{H} . \tag{5}$$

Высокая поглощенная доза делает вероятным многократное взаимодействие алкокси и алкил радикалов с молекулами ТОДГА и с продуктами фрагментации ТОДГА. В частности, в результате повторных реакций алкокси-радикалов с молекулой ТОДГА образуется небольшое количество Р11 (рис. 4). Алкокси и алкил радикалы участвуют также в образовании сложных эфиров Р10. В частности, присоединение спиртового алкоксирадикала в карбонильной группе Р4 может приводить к разрыву смежной С–N связи и последующему образованию Р10 при участии алкильного радикала:

$$C_{8}_{2}N \xrightarrow{O} + \cdot O(C_{x}) \longrightarrow \overset{O}{\longrightarrow} O(C_{x}) + P5 (6)$$

ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ том 55 № 6 2021

(



**Рис. 4.** Наблюдаемые выходы *G* основных продуктов деградации ТОДГА в облученном растворе S4.

$$(\dot{C}_y) + \overset{O}{\longrightarrow} O(C_x) \longrightarrow (C_y) \overset{O}{\longrightarrow} O(C_x)$$
 (7)

Радиолиз исследуемых экстракционных растворов приводит также к образованию газообразных продуктов, включая водород, осколочные углеводороды (рис. 2),  $CO_2$  (реакция (2)) и аммиак. Образование последнего играет относительно небольшую роль и обусловлено, вероятно, последовательным радиолитическим деалкилированием P5. Газовыделение в облучаемых растворах тем больше, чем выше содержание спирта [9]. Количество продуктов, удаляемых в газовую фазу, составляет от 6 до 10 мг/МГр [21].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Радиолиз растворов ТОДГА в смеси Изопар-М и алифатического спирта представляет собой показательный пример физической и химической защиты одних компонентов раствора другими. В данном случае ТОДГА выступает в качестве "жертвы", выход деградации которой существенно выше, чем ожидаемый из электронных долей компонентов. Существенная доля ТОДГА разрушается вследствие прямого поглощения энергии излучения, а также в результате переноса энергии и заряда от молекул алканов и спирта (физическая защита). Другая часть ТОДГА разрушается вследствие присоединения Н, ОН и алкокси радикалов к карбонильной группе (химическая защита). Наличие двойных связей (карбонильной С=О или таутомерной С=С) делает молекулу ТОДГА эффективным акцептором радикалов. Образование радикальных аддуктов зачастую влечет за собой разрыв одной из C-N связей или α-C-C связи с элиминированием низкомолекулярного фрагмента (например, СО<sub>2</sub>). Вместе с тем, радиолитическая деградация ТОДГА ослабевает при высоких поглощенных дозах вследствие частичной конверсии разбавителя (алканов и спирта) в алкены и альдегиды, которые также являются эффективными радикальными акцепторами. Соответственно. по мере накопления вторичных непредельных соединений, они оказывают конкуренцию молекулам ТОДГА в захвате радикалов.

Спиртовая фракция разбавителя играет наибольшую роль в деградации ТОДГА в облучаемых растворах. Высокое содержание спирта способствует повышению доли реакционноспособных алкокси-радикалов среди прочих радикалов и, тем самым, усиливает деградацию ТОДГА. Поэтому, с точки зрения продления срока службы ТОДГА, 6 об. % спирта предпочтительнее, чем 20 об. %. При этом, замена н-деканола на н-нонанол практически не меняет указанного эффекта.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны Центру Коллективного Пользования физико-химическими методами исследования ИФХЭ РАН за предоставленное оборудование.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках темы АААА-А18-118011190130-0 РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mincher B.J. In: Reprocessing and Recycling of Spent Nuclear Fuel. Woodhead Publishing, 2015. p. 191 https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-212-9.00008-3
- Sugo Y., Izumi Y., Yoshida Y., Nishijima S., Sasaki Y., Kimura T., Sekine T., Kudo H. Radiat. Phys. Chem. // 2007. V. 76. P. 794. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2006.05.008
- Leoncini A., Ansari S.A., Mohapatra P.K., Boda A., Ali S.M., Sengupta A., Huskens J., Verboom W. // Dalton transactions. 2017. V. 46. P. 1431. https://doi.org/10.1039/C6DT04034A
- Sasaki Y., Sugo Y., Suzuki S., Tachimori S. // Solvent Extr. Ion Exch. 2001. V. 19. P. 91. https://doi.org/10.1081/SEI-100001376
- Ansari S.A., Pathak P.N., Manchanda V.K., Husain M., Prasad A. K., Parmar V.S. // Solvent Extr. Ion Exch. 2005. V. 23. P. 463. https://doi.org/10.1081/SEI-200066296

- Iqbal M., Huskens J., Verboom W., Sypula M., Modolo G. // Supramolecular Chemistry. 2010. V. 22. P. 827. https://doi.org/10.1080/10610278.2010.506553
- Whittaker D., Geist A., Modolo G., Taylor R., Sarsfield M., Wilden A. // Solvent Extr. Ion Exch. 2018. V. 36. P. 223. https://doi.org/10.1080/07366299.2018.1464269
- Skvortsov I.V., Belova E.V., Yudintsev S.V. // Nuclear Engineering and Technology. 2020. V. 52. P. 2034. https://doi.org/10.1016/j.net.2020.02.024
- Nikitina Yu.V., Yudin N.V., Belova E.V., Ponomarev A.V. // J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2020. V. 326. P. 1185. https://doi.org/10.1007/s10967-020-07375-3
- Zarzana C.A., Groenewold G.S., Mincher B.J., Mezyk S.P., Wilden A., Schmidt H., Modolo G., Wishart J.F., Cook A.R. // Solvent Extr. Ion Exch. 2015. V. 33. P. 431.

https://doi.org/10.1080/07366299.2015.1012885

- Zsabka P., Van Hecke K., Wilden A., Modolo G., Hupert M., Jespers V., Voorspoels S., Verwerft M., Binnemans K., Cardinaels T. // Solvent Extr. Ion Exch. 2020. V. 38. P. 212. https://doi.org/10.1080/07366299.2019.1710918
- Metreveli A.K., Ponomarev A.V. // High Energy Chem. 2016. V. 50. P. 97. https://doi.org/10.1134/S0018143916020053

- Ponomarev A.V., Vlasov S.I., Kholodkova E.M. // High Energy Chem. 2019. V. 53. P. 314. https://doi.org/10.1134/S0018143919040106
- 14. Cserep G., Gyorgy I., Roder M., Wojnarovits L. // Radiation chemistry of hydrocarbons, Akademiai Kiado, Budapest, 1981.
- Woods R.J., Pikaev A.K. // Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing. Wiley-Interscience, N.Y., 1994.
- Rauk A., Boyd R.J., Boyd S.L., Henry D.J., Radom L. // Can. J. Chem. 2003. V. 81. P. 431. https://doi.org/10.1139/v02-206
- Ponomarev A.V., Vlasov S.I., Kholodkova E.M., Chulkov V.N., Bludenko A.V. // Radiat. Phys. Chem. 2019. V. 165. P. 108405. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108405
- Sugo Y., Sasaki Y., Tachimori S. // Radiochim. Acta. 2002. V. 90. P. 161. https://doi.org/10.1524/ract.2002.90.3 2002.161
- Ponomarev A.V., Kholodkova E.M. // Mendeleev Communications. 2018. V. 28. P. 375. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.07.011
- Grajales-González E., Monge-Palacios M., Sarathy S.M. // J. Phys. Chem. A. 2018. V. 122. P. 3547. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b00836
- Emel'yanov A.S., Belova E.V., Ponomarev A.V., Myasoedov B.F. // Radiochemistry. 2020. V. 62. P. 587. https://doi.org/10.1134/S1066362220050045

460