

УДК 544.54

ПРЯМОЕ ДЕЙСТВИЕ БЫСТРЫХ ЭЛЕКТРОНОВ
НА ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОН© 2024 г. С. И. Власов¹, Е. М. Холодкова¹, А. В. Пономарев^{1, *}¹ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, Россия*E-mail: ponomarev@ipc.rssi.ru

Поступила в редакцию 28.02.2024 г.

После доработки 28.02.2024 г.

Принята к публикации 04.04.2024 г.

Исследовался радиолиз жидкого и кипящего гексафторацетилацетона. Структура основных продуктов радиолиза свидетельствует о преобладании разрывов связей C–CF₃ и C–F. Образуются 10 соединений, включая монокетоны, трифторуксусную кислоту, кетоспирты и таутомерные тетракетоны. Моноксид углерода является главным газообразным продуктом, и его выход возрастает в условиях кипения. Начальный выход разложения гексафторацетилацетона составляет 0.29 ± 0.2 и 0.32 ± 0.2 мкмоль/Дж при 293 и 343 К соответственно. Накопления свободной HF при низких дозах не наблюдается. Продукты радиолиза менее разнообразны, чем в ацетилацетоне, что обусловлено усилением эффекта “клетки”, увеличением онзагеровского радиуса и способностью трифторметильных групп рассеивать энергию возбуждения.

Ключевые слова: гексафторацетилацетон, ацетилацетон, кипение, радиолиз, радиолитические продукты

DOI: 10.31857/S0023119324040097 EDN: TPWFGC

ВВЕДЕНИЕ

Гексафторацетилацетон (ГФАА) – удобный комплексообразователь для многих ионов металлов [1]. Получаемые металлокомплексы стабильнее и летучее [2], чем ацетилацетонаты, что привлекает к ним интерес в современных технологиях парофазного (электронно-лучевого) осаждения наноструктур на поверхностях материалов [3, 4], а также в радиохимическом извлечении лантаноидов и актиноидов из отработанного ядерного топлива [2, 5, 6]. В обоих случаях важны сведения о радиационной стойкости ГФАА.

Газофазные радиолитические процессы в ГФАА и ацетилацетоне (АА) существенно различаются [7, 8]. Группа CF₃ в 4.6 раз тяжелее, чем CH₃. Энергия диссоциации связи C–F выше, чем у C–H связи (около 456 и 435 кДж/моль соответственно). Группы CF₃ обладают сильным отрицательным индуктивным эффектом, снижающим электронную плотность на соседних атомах углерода. Энергия дикето-формы на 0.3–0.4 эВ выше, чем у енольной формы, поэтому при нормальных условиях все молекулы ГФАА находятся в енольной форме [9, 10]. Водородная связь в ГФАА существенно слабее, чем в АА, в частности из-за конкуренции между атомами О и F в ее образовании [7]. Низший потенциал ионизации у ГФАА

(10.5–10.7 эВ) выше, чем у АА (9.63 эВ). Более того, энергия ионизации у CF₃ групп достигает 13–14 эВ, что предопределяет различие между АА и ГФАА в переносе заряда и избыточной энергии по углеродному скелету. Фторирование влияет на физико-химические свойства. Так, температура кипения ГФАА на 70° ниже, чем у АА, а плотность и динамическая вязкость достигают 1.47 кг/дм³ и 1.39 мПа·с соответственно, что намного выше, чем у АА (0.975 кг/дм³ и 0.762 мПа·с).

Ранее радиолиз жидкого ГФАА не исследовался. Соответственно, радиационная стойкость ГФАА в жидкой фазе неочевидна из предыдущих газофазных исследований. Ключевое отличие жидкофазного радиолиза обусловлено высокой ролью ион-молекулярных и радикал-молекулярных реакций, эффективным рассеянием избыточной энергии, эффектом клетки, а также межмолекулярными взаимодействиями (в том числе водородными связями) [11]. В настоящей работе исследовался радиолиз жидкого и кипящего ГФАА.

МАТЕРИАЛЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ
МЕТОДЫ

Коммерческий ГФАА (от Ferak Berlin) осушали над безводным MgSO₄ и перегоняли в атмосфере

аргона с отбором фракции с точкой кипения 343 К. Содержание основного вещества в дистилляте составляло не менее 99.5%. Облучателем служил линейный ускоритель LINS-03-350 (от RadiaBeam Systems), генерирующий горизонтальный несканируемый пучок 3 МэВ электронов (длительность импульса 4 мкс; частота повторения импульсов 50 Гц). Доза за импульс составляла 2.7 ± 0.1 Гр. Поглощенную дозу определяли с помощью пленочных дозиметров СО ПД(Ф)Р-5/50 [12]. Облучение проводили при 295 К (режим АР) и 343 К (режим ВР) в закрытых стеклянных виалах (внешний и внутренний диаметры 9 и 7.5 мм соответственно). Непосредственно перед облучением в режиме АР образцы 30 мин продувались очищенным Аг. Перед облучением в режиме ВР образцы деаэрировались кипячением (≈ 343 К) в течение 2 мин с непрерывным удалением паровой фазы. В режиме ВР нагрев осуществлялся снизу. Пары конденсировались за счет водяного охлаждения верхней части виалы. В обоих режимах жидкость облучалась по всей высоте (за исключением крышки и зоны конденсации).

Облученные образцы сразу охлаждали до 276 К, насыщали аргоном высокой чистоты и спустя 15 мин после облучения анализировали на хроматомасс-спектрометре Agilent 5977EMSD / 7820AGC (газ-носитель He; капиллярная колонка 19091S-916; $60 \text{ м} \times 0.32 \text{ мм} \times 0.25 \text{ мкм}$) и газовом хроматографе Биохром-1 (катарометр; газ-носитель Аг; стальная колонка $3 \text{ м} \times 2 \text{ мм}$ с молекулярным ситом 13X, 80–110 меш). Для идентификации молекулярных продуктов использовались библиотека масс-спектров NIST и программа AMDIS. Механизм радиолитических превращений оценивался из анализа состава молекулярных продуктов радиолитического распада. Радиационно-химические выходы продуктов определяли по результатам трех независимых опытов, используя начальные участки кривых радиолитического накопления (экстраполяция к нулевой дозе).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Наблюдаемый начальный выход деградации ГФАА составляет 0.29 ± 0.02 и 0.32 ± 0.02 мкмоль/Дж в режимах АР и ВР соответственно. Это ниже, чем выход деградации АА (почти в 2 раза при 293 К и в 3 раза при 342 К) [11, 13]. Выходы первичных продуктов радиолитического распада, образование которых регистрируется при дозах до 30 кГр, показаны на рис. 1. Выходы неидентифицируемых миноритарных продуктов не превышают 0.001 мкмоль/Дж, и их общая концентрация составляет менее 5%. При более высоких дозах образуется олигомер с массой около 580

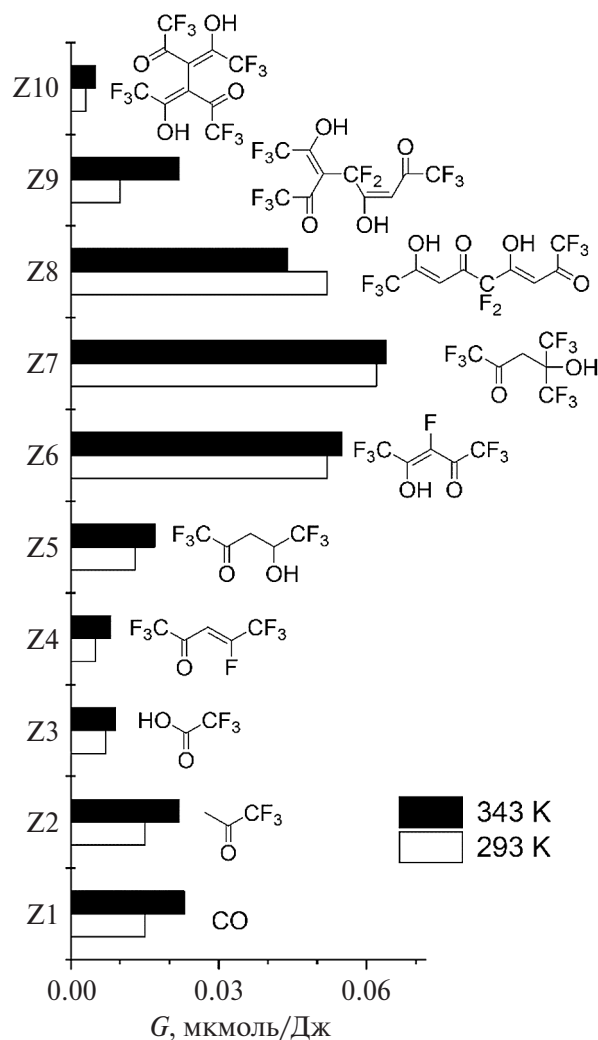


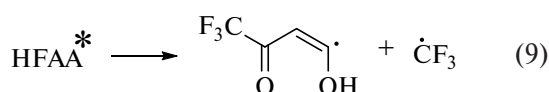
Рис. 1. Радиационно-химические выходы G первичных продуктов в ГФАА.

(0.003 и 0.005 мкмоль/Дж в режимах АР и ВР соответственно) и несколько вторичных продуктов. Преобладающим газообразным продуктом является моноксид углерода (рис. 1). Образование СО типично для радиолитического распада карбонильных соединений как следствие распада ацетильных и ацетонильных радикалов, а также возбужденных молекул [13, 14]. Выходы других газообразных продуктов не превышают 0.001 мкмоль/Дж.

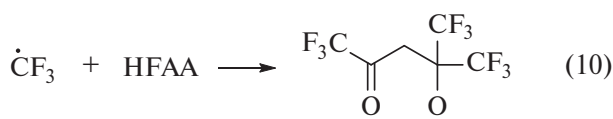
Главные молекулярные продукты радиолитического распада тяжелее, чем ГФАА (рис. 1). Их строение указывает, что радиолитический распад приводит к перераспределению групп CF_3 (Z7, Z8 и Z9) и атомов F (Z6, Z8 и Z9). По-видимому, образование Z8–Z10 обусловлено комбинацией тяжелых радикалов, возникающих в результате отрыва F, CF_3 или H от молекулы ГФАА. Легкие продукты Z2 и Z3 обусловлены разрывом связи C(2)–C(3), при этом продукт Z3 свидетельствует о разрыве связи C–OH. Продукт Z4 отлича-

Отщепление H в реакциях типа (4) и (8) происходит вероятнее от гидроксила, поскольку связь O—H слабее, чем C—H (4.3 и 5.1 эВ соответственно), однако благодаря сопряжению связей образующийся радикальный центр локализуется на C(3), как следует из структуры Z10 и было показано в АА [11, 13].

Разрыв связи C—CF₃ с образованием радикала ×CF₃ возможен также при распаде возбужденной молекулы ГФАА:

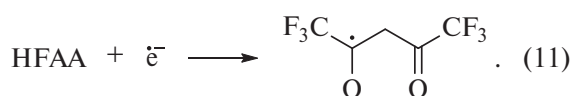


или при распаде возбужденных катион-радикала и анион-радикала. Вместе с тем роль реакции (9) мала из-за эффекта “клетки”, поскольку высокие плотность и вязкость ГФАА замедляют диффузию радикалов от места их образования. Вместе с тем радикал ×CF₃ может быть захвачен соседней молекулой ГФАА:

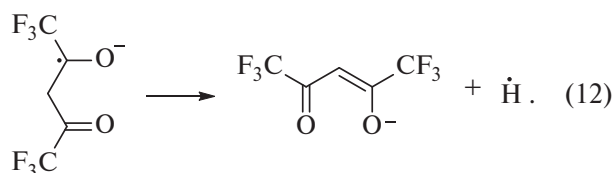


с последующим образованием Z7. Среди продуктов радиолитического распада ГФАА не обнаружено гексафторэтана (димер ×CF₃), трифторметана или перфторметана (продукты отщепления H или F). Это указывает на быструю гибель ×CF₃ в реакции присоединения (10) или в реакции, обратной (9). Вместе с тем сходство выходов Z7 в режимах АР и БР (рис. 1) может означать, что основными предшественниками Z7 служат первичные ионы CF₃⁺ и CF₃[−], для которых эффект клетки менее значим.

Кетоны — эффективные акцепторы вторичных электронов, причем в реакции принимают участие преимущественно нетермализованные электроны (электроны недовозбуждения) [14, 16]. Заряд вероятнее локализуется на карбонильной группе:

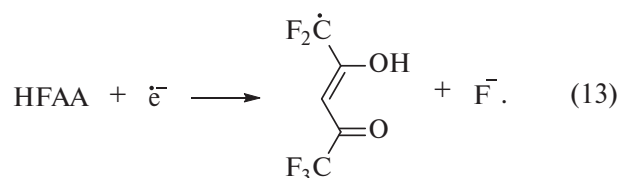


В газовой фазе анион-радикал нестабилен и быстро распадается с элиминированием ×H [18]:

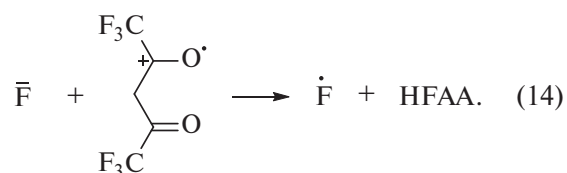


В жидкой вязкой среде, где диссипация избыточной энергии облегчается, можно ожидать, что первичный анион-радикал более стабилен. По крайней мере, анализ состава продуктов жидкофазного радиолитического распада (рис. 1) не указывает на существенную роль реакции (12). Образование H₂ незаметно, возможно, потому что ×H быстро присоединяется к ГФАА.

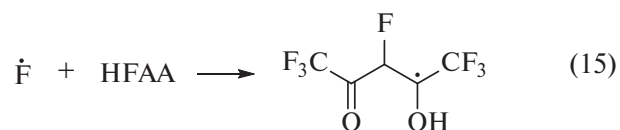
Считается, что атом F не имеет сродства к электрону с энергией ниже 5 эВ [15]. Однако масс-спектр диссоциативного присоединения электронов к ГФАА указывает на возможность разрыва одинарной связи C—F [17, 18]. Максимальная вероятность элиминирования F[−] наблюдается при энергии вторичного электрона между 10 и 11 эВ, но несколько меньшие вклады наблюдаются около 4 и 7 эВ, а пороговая энергия составляет 2.27 эВ:



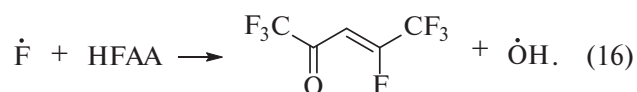
Таким образом, при условии захвата электронов недовозбуждения возможно отщепление F[−] из ГФАА. Анион F[−] может служить прямым предшественником радикала ×F, прежде всего в результате нейтрализации F[−] первичным катион-радикалом:



Прямое присоединение F[−] к катион-радикалу затруднено из-за избыточной энергии обоих реагентов. Термализованный ×F (из реакции (14)) может присоединяться к ГФАА как с образованием предшественника Z6:



так и путем диссоциативного присоединения с образованием Z4:



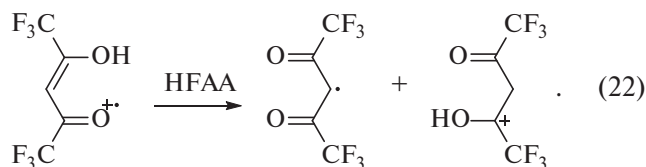
Радикал, возникающий в реакции (15), далее может преобразоваться в Z6 за счет диспропорционирования с некоторыми H-дефицитными радикалами

нуждены реагировать друг с другом непосредственно в “клетке”, поскольку высокая плотность и вязкость ГФАА препятствуют их миграции наружу. Вследствие обратных процессов радикальной рекомбинации наблюдаемый выход деградации ГФАА также понижается.

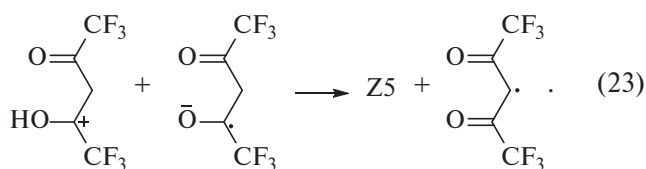
С другой стороны, низкая мобильность анион-радикалов по сравнению с электронами повышает вероятность того, что реакции некоторых первичных высоковольтных катионов с растворителем, а также реакции их перегруппировки или фрагментации успеют осуществиться до парной нейтрализации. Об этом, в частности, свидетельствует заметный выход разрыва C—CF₃ связи с образованием продуктов Z1, Z2, Z8 и Z9 (рис. 1).

Таким образом, в ГФАА преобладают разрывы одинарных связей C—CF₃ и C—F. Образуются тяжелые радикалы, где радикальный центр локализован на атомах C(2) или C(1). Кроме того, в первичных реакциях типа (4) и (8) возникает радикал с неспаренным электроном при C(3). Именно радикалы $\times C(1)$, $\times C(2)$ и $\times C(3)$ образуют тяжелые продукты Z8 ($\times C(1) + \times C(2)$), Z9 ($\times C(1)$ и $\times C(3)$) и Z10 (димеризация $\times C(3)$). Однако продуктов димеризации $\times C(1)$ или димеризации $\times C(2)$, а также продукта рекомбинации $\times C(2)$ и $\times C(3)$ практически не наблюдается. Это маловероятно при гомогенном распределении этих радикалов. Но вполне вероятно, если рекомбинация радикалов происходит в “клетке”. Следовательно, преобладают клетки, где а) одновременно происходит разрыв одинарных связей C—CF₃ и C—F, и б) где доминирует разрыв связи C—CF₃. При этом в обоих типах клеток возникает радикал $\times C(3)$ как продукт реакций ГФАА с первичным катион-радикалом или с малым фрагментарным радикалом. По-видимому, клеток, содержащих только $\times C(3)$, немного, поэтому выход Z10 наименьший. В свою очередь, часть радикалов $\times C(2)$ распадается с элиминированием CO (реакция (2)).

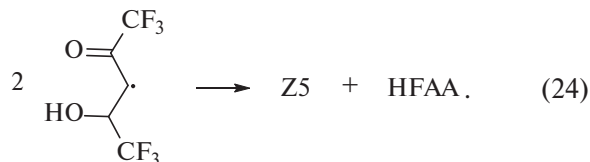
Для органических ионов характерны реакции с растворителем, состоящие в ион-молекулярной конденсации или в переносе протона. Например, в кетонах и дикетонах возможна реакция:



Последующая нейтрализация катиона приводит к образованию кетоспирта Z5:



Z5 мог бы также возникать при диспропорционировании Н-аддуктов:



Однако отсутствие других продуктов, образуемых с участием Н-аддуктов, указывает на малую роль реакций (12) и (24). Ионные процессы могут также обуславливать образование некоторых вторичных олигомеров, наблюдающихся в облученном ГФАА при высоких поглощенных дозах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Связи C—CF₃ наиболее слабые в ГФАА, но их меньше, чем связей C—F. К тому же при сильном эффекте “клетки”, наиболее компактным интермедиатам (F[•] и $\times F$) легче отдалиться от комплиментарного иона или радикала. Поэтому наблюдаемые выходы разрыва связей C—F (0.062–0.66) и C—CF₃ (0.66–0.67) сопоставимы друг с другом. Главным летучим продуктом является CO. Он, вероятно, образуется при термостимулируемом распаде радикалов $\times C(2)$. Хотя разница температур между режимами АР и БР довольно мала (50°), она обеспечивает разный выход образования CO. При 293 К распадается около 22% радикалов $\times C(2)$, а при 343 К — около 34%.

Радиолиз жидкого ГФАА приводит к образованию кислот — уксусной и фтористоводородной. Однако свободной HF практически не наблюдается вследствие присоединения ее предшественников к ГФАА. HF также может расходоваться в реакциях альдольно-кетоновой конденсации и окисления ГФАА. Начальный выход деградации ГФАА близок к 0.29 и 0.32 мкмоль/Дж при 293 и 343 К соответственно. Увеличению выхода с ростом температуры способствует ослабление эффекта “клетки”.

Эффективное участие CF₃-групп в тушении возбуждения и сильный эффект “клетки” снижают выход деградации ГФАА по сравнению с алканами и АА. Наиболее тяжелыми продуктами в АА являлись димеры радикала, имеющего неспаренный электрон у атома C(3). Их выходы составляли около 0.015 и 0.05 мкмоль/Дж в режимах АР и БР соответ-

ственно. В облученном ГФАА выход таких димеров намного ниже. Одна из причин этого состоит в медленной диффузии радикалов из-за высокой вязкости и плотности ГФАА. Вероятно, большинство радиолитических реакций в жидком ГФАА происходят в “клетке”. Схожий низкий выход деградации (0.30 мкмоль/Дж) наблюдался ранее при радиолизе жидкого формала-2 [19, 21].

В данной работе описаны ключевые процессы деградации ГФАА при прямом поглощении энергии ионизирующего излучения. Несомненно, в радионуклидных комплексах и адсорбционных слоях на основе ГФАА эти процессы дополняются реакциями с участием интермедиатов, образующихся из воды, азотной кислоты, нитратов и вспомогательных ингредиентов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны Центру коллективного пользования физико-химическими методами исследования ИФХЭ РАН за предоставленное оборудование.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственной темы 122011300061-3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Utke I., Swiderek P., Höflich K., Madajski K., Jurczyk J., Martinović P., Szymańska I.B. // *Coord. Chem. Rev.* 2022. V. 458. P. 213851.
2. Travníkov S.S., Fedoseev E.V., Davydov A.V., Myasov B.F. // *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.* 1985. V. 93. P. 227.
3. Gandomi F., Vakili M., Takjoo R., Tayyari S.F. // *J. Mol. Struct.* 2022. V. 1248. P. 131347.
4. Lutoshkin M.A., Taydakov I.V. // *J. Solution Chem.* 2023. V. 52. P. 304.
5. Liu H., Wang X., Lan Z., Xu H. // *Sep. Purif. Technol.* 2021. V. 262. P. 118309.
6. Shahbazi S., Stratz S.A., Auxier J.D., Hanson D.E., Marsh M.L., Hall H.L. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2017. V. 311. P. 617.
7. De Vries B., Muyskens M. // *Comput. Theor. Chem.* 2016. V. 1097. P. 15.
8. Haugen E.A., Hait D., Scutelnic V., Xue T., Head-Gordon M., Leone S.R. // *J. Phys. Chem. A* 2023. V. 127. P. 634.
9. Lugo P.L., Straccia V.G., Rivela C.B., Patroescu-Klotz I., Illmann N., Teruel M.A., Wiesen P., Blanco M.B. // *Chemosphere* 2022. V. 286. P. 131562.
10. Gutiérrez-Quintanilla A., Chevalier M., Platakyté R., Ceponkus J., Crépin C. // *Eur. Phys. J. D* 2023. V. 77. P. 158.
11. Vlasov S.I., Smirnova A.A., Ponomarev A.V., Uchkina D.A., Sholokhova A.Yu., Mitrofanov A.A. // *High Energy Chem.* 2023. V. 57. P. 258.
12. Gromov A.A., Zhazhora A.P., Kovalenko O.I. // *Meas. Stand. Ref. Mater.* 2022. V. 17. P. 23.
13. Uchkina D.A., Ponomarev A.V. // *Mendelev Commun.* 2023. V. 33. P. 390.
14. Vlasov S.I., Kholodkova E.M., Ponomarev A.V. // *High Energy Chem.* 2021. V. 55. P. 393.
15. Traven V.F. *Frontier orbitals and properties of organic molecules* (Ellis Horwood Series in Organic Chemistry) / Mellor, J. ed. New York: Ellis Horwood Ltd, 1992.
16. Woods R., Pikaev A. *Applied radiation chemistry. Radiation processing*. NY: Wiley, 1994.
17. Shuman N.S., Miller T.M., Friedman J.F., Viggiano A.A., Maergoiz A.I., Troe J. // *J. Chem. Phys.* 2011. V. 135. P. 054306.
18. Ómarsson B., Engmann S., Ingólfsson O. // *RSC Adv.* 2014. V. 4. P. 33222.
19. Zhestkova T.P., Zhukova T.N., Ponomarev A.V., Tananaev I.G. // *Mendelev Commun.* 2008. V. 18. P. 338.
20. Disselkoen K.R., Alsum J.R., Thielke T.A., Muyskens M.A. // *Chem. Phys. Lett.* 2017. V. 672. P. 112.
21. Belova E.V., Ponomarev A.V., Smirnov A.V. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2022. V. 331. P. 4405.

**DIRECT EFFECT OF FAST ELECTRONS ON
HEXAFLUOROACETYLACETONE****S. I. Vlasov^a, E. M. Kholodkova^a, A. V. Ponomarev^{a, *}***^aA.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS,
Moscow, Russia***E-mail: ponomarev@ipc.rssi.ru*

The radiolysis of liquid and boiling hexafluoroacetylacetone was studied. The structure of the main radiolysis products indicates the predominance of C—CF₃ and C—F bond cleavages. Ten compounds are formed, including monoketones, trifluoroacetic acid, keto alcohols, and tautomeric tetraketones. Carbon monoxide is the main gaseous product and its yield increases under boiling conditions. The initial yield of hexafluoroacetylacetone degradation is 0.29 ± 0.2 and 0.32 ± 0.2 $\mu\text{mol J}^{-1}$ at 293 and 343 K, respectively. No accumulation of free HF is observed at low doses. The products of radiolysis are less diverse than in acetylacetone, which is due to the increased “cage” effect, the increase in the Onsager radius and the ability of trifluoromethyl groups to dissipate excitation energy.

Keywords: hexafluoroacetylacetone, acetylacetone, boiling, radiolysis, radiolytic products