

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Нестеров Сергей Владимирович

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

Специальность 1.4.13 Радиохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва – 2026

Диссертационная работа подготовлена в лаборатории радиационного модифицирования полимеров Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук

- Научный консультант** – **Фельдман Владимир Исаевич**, доктор химических наук, профессор
- Официальные оппоненты** – **Ананьев Алексей Владиленович**, доктор химических наук, старший научный сотрудник, Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара, главный научный сотрудник научно-технологического отделения П-220
- Борисова Наталия Евгеньевна**, доктор химических наук, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, ведущий научный сотрудник кафедры радиохимии
- Пономарев Александр Владимирович**, доктор химических наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, главный научный сотрудник лаборатории физико-химических методов локализации радиоактивных элементов

Защита диссертации состоится «30» сентября 2026 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.6 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 10, ауд. 308

E-mail: severin@radio.chem.msu.ru (А.В. Северин, ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.6).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3953>

Автореферат разослан «___» _____ 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

А.В. Северин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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. 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, соответственно. С другой стороны, ^{90}Sr и ^{137}Cs вносят основной вклад в удельную активность и тепловыделение перерабатываемых РАО. В частности, было показано, что тепловыделение фракции Cs + Sr в пять раз выше, чем у фракции Am + Cm [1]. 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 [1], заключается в потенциальной возможности их последующего использования в виде коммерческих продуктов. Так, на основе ^{90}Sr можно создавать радиоизотопные термоэлектрические генераторы. Кроме того, при радиоактивном распаде ^{90}Sr образуется мягкий β -эмиттер ^{90}Y , представляющий собой ключевой компонент радиофармпрепаратов применимых для лечения карциномы и ревматоидного артрита.

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). 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», 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, 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 дегградации резкое ухудшение катионсвязывающей способности экстракционной системы было объяснено 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 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 перспективных 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 работы заключается в том, что:

1. 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.

2. Определены радиационно-химические выходы радикальных продуктов радиолиза замороженных водных растворов ДЦГ18К6. Установлено, что сверхаддитивное накопление макроциклических $-O-\dot{C}H-CH_2-$ 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.

3. Впервые изучены особенности радиационно-химической деструкции ДтБЦГ18К6 в матрице 1-октанола при 77 К. Показано, что радикалы разрыва полиэфирного кольца $-\dot{C}H-C(H)=O$ образуются исключительно в результате прямого действия ионизирующего излучения на ДтБЦГ18К6. Сверхаддитивное накопление макроциклических $-O-\dot{C}H-CH_2-$ радикалов обусловлено вторичной реакцией нейтральных молекул ДтБЦГ18К6 с "серединными" алкильными радикалами, образующимися из 1-октанола.

4. 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.

5. 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.

6. Установлены закономерности радиолиза комплексов ДЦГ18К6 с галогенидами ЩЗМ. Несимметричная, искаженная конформация макроцикла в комплексах с катионами кальция более восприимчива к разрыву С–О связи с образованием радикалов $-\dot{C}H-C(H)=O$ 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.

7. Впервые изучены особенности радиационно-химических превращений макроциклических комплексов с нитратами ЩЗМ. 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 $-O-\dot{C}H-CH_2-$ радикалов. На пост-радиационной стадии радиолиза гибель NO_3^{2-} дианионов, обусловленная реакцией их восстановления макроциклическими катионами, сопровождается накоплением макроциклических радикалов.

8. 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.

9. 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. 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 растворителях 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, разницей в потенциалах ионизации аниона и макроцикла, реакционной способности промежуточных и конечных продуктов радиолита аниона и конформацией краун-эфира. Соответственно, в результате предварительного анализа 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 радиолита; 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 радиолита 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, характеризацию 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 ($T=77\text{ K}$) радиолиза с использованием γ - и рентгеновского излучения. Структуру радикальных продуктов радиолиза определяли ЭПР-спектроскопией в температурном диапазоне от 77 K до 250 K , обеспечивающем стабилизацию и контролируруемую диффузию радикальных центров в матрицах "свободных" КЭ, их растворов и макроциклических комплексов с солями ЩЗМ. Была разработана методика «селективного» отжига радикалов, позволяющая количественно оценить вклад радикалов разрыва полиэфирного кольца КЭ в общий состав продуктов радиолиза 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 радиолиза 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 радиолизе замороженных растворов дициклогексанозамещенных краун-эфиров в воде и октаноле обусловлено реакцией полиэфирного кольца с радикальными продуктами, образовавшимися из растворителя.
4. Протонирование ДЦГ18К6 при взаимодействии с азотной кислотой или кислыми конечными продуктами радиолиза галогенированных растворителей приводит к усилению его радиационно-химической деструкции.
5. Защита макроцикла от разрыва на ранних стадиях радиолиза комплексов 18-краун-6 и ДЦГ18К6 с галогенсодержащими солями ЩЗМ 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 ЩЗМ 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; Кестхей, 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 20.07.2004 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обсуждается актуальность диссертационной работы, ее научная новизна и практическая значимость, сформулированы цель, задачи и положения, выносимые на защиту.

В **Главе 1** представлен обзор литературы, посвященной стереоизомерии стронций-селективных лигандов – дициклогексано-18-краун-6 (ДЦГ18К6) и 4,4',(5')-ди-*трет*-бутилциклогексано-18-краун-6 (ДтБЦГ18К6). Дициклогексанозамещенные макроциклы, как правило, получают каталитическим гидрированием дибензозамещенного прекурсора (ДБ18К6 или ДтББ18К6) в виде смеси стереоизомеров, заметно различающихся по физическим свойствам, комплексообразующей и, соответственно, экстракционной способности. Тем не менее, эта важная структурная особенность фактически игнорируется при проведении подавляющего большинства экстракционных и радиационно-химических исследований с использованием данных соединений. В обзоре литературы рассмотрены методы очистки и разделения индивидуальных стереоизомеров ДЦГ18К6, приведены их основные физико-химические и спектроскопические характеристики, позволяющие провести достоверную характеризацию структуры, описаны основные методы синтеза и особенности структуры комплексов краун-эфиров с солями гидроксония и ЩЗМ, моделирующих макроциклические компоненты органической фазы, которые образуются на различных стадиях экстракционного извлечения стронция. Особое внимание уделено анализу работ, посвященных изучению особенностей радиационной стойкости и радиационно-химических превращений дициклогексанозамещенных краун-эфиров в свободном состоянии и в составе краун-содержащих экстракционных систем. Собранные данные сгруппированы в виде трех подразделов. В первом рассмотрена имеющаяся информация о структуре радикальных продуктов радиолиза незамещенных краун-эфиров и ДЦГ18К6, а также их растворов в воде и ионных жидкостях, полученная методом ЭПР спектроскопии, и приведены константы скоростей радиационно-химических реакций, протекающих в водных растворах макроциклов (импульсный радиолиз). Во втором подразделе данной части литературного обзора обсуждена структура конечных продуктов радиолиза дициклогексанозамещенных краун-эфиров и краун-содержащих экстракционных систем на их основе. В третьем подразделе охарактеризованы существующие количественные подходы к изучению радиационной стойкости макроциклических экстрагентов, основанные на оценке снижения коэффициента распределения катионов стронция (ΔD_{Sr}) между водной и органической фазами при воздействии ионизирующего излучения (ИИ). Приведенный в Главе 1 анализ литературы свидетельствует о очевидном недостатке данных, необходимых для достоверной идентификации структуры первичных и промежуточных продуктов радиолиза КЭ и краун-

содержащих систем, детального понимания механизма их образования и последующих радиационно-химических превращений. Фактически отсутствует информация об особенностях радиолиза макроциклических комплексов с солями гидроксония и стронция, которые, наряду со свободным лигандом, являются важнейшими компонентами краун-содержащих экстракционных систем. Не изучены радиационно-химические процессы, инициируемые в результате косвенного действия излучения на макроцикл в растворе и в составе комплекса с солью стронция. Изложенное выше свидетельствует о необходимости разработки методологии исследования закономерностей механизма радиолиза и оценки радиационной стойкости макроциклических экстрагентов, что обеспечит инструмент корректного анализа процессов деструкции реальных краун-содержащих систем в условиях воздействия ионизирующего излучения.

В **Главе 2** описаны методики очистки краун-эфиров, разделения ДЦГ18К6 на индивидуальные изомеры, синтеза макроциклических комплексов с катионами ЩЗМ и гидроксония, симулирующих состав макроциклического компонента экстракционной системы, и приведены результаты их характеристики методами ИК-, ЯМР-спектроскопии и ДСК/ТГА анализа. Радиолиз модельных соединений проводили при низких температурах (77 К), что позволило стабилизировать высоко реакционно-способные радикальные продукты деструкции изучаемых систем. Их структура, механизм образования и пост-радиационных превращений, протекающих в условиях контролируемого разогрева облученных образцов в температурном диапазоне от 77 до 340 К, были изучены методом ЭПР-спектроскопии. В качестве источников ИИ в работе были использованы γ -установки ^{60}Co (К-120000 и К-300000, НИФХИ им. Л.Я. Карпова) и рентгеновская трубка 5-БХВ-6 с вольфрамовым анодом (лаборатория химии высоких энергий, МГУ им. М.В. Ломоносова). Конформационный анализ макроциклических комплексов был проведен с использованием методов ИК-спектроскопии и РСА.

В **Главе 3** рассмотрен механизм низкотемпературных (77 К) радиационно-химических превращений свободных, не связанных в комплекс краун-эфиров 12-краун-4 (I), дициклогексано-18-краун-6 (II) и ди-*трет*-бутилциклогексано-18-краун-6 (III), структурные формулы которых приведены на рисунке 1.

Особенности радиационно-химической деструкции полиэфирного кольца обсуждены на примере незамещенного 12-краун-4 (12К4). На основании анализа экспериментальных спектров ЭПР (рисунок 2) было установлено, что основными радикальными продуктами низкотемпературного (77 К) радиолиза данного макроцикла являются макроциклические радикалы $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}\text{H}_2-$ и радикалы разрыва кольца $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$ (рисунок 3).

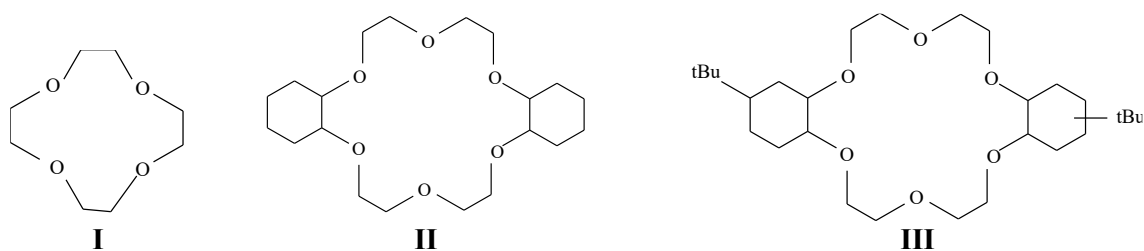


Рисунок 1 – Структурные формулы изученных в работе краун-эфиров

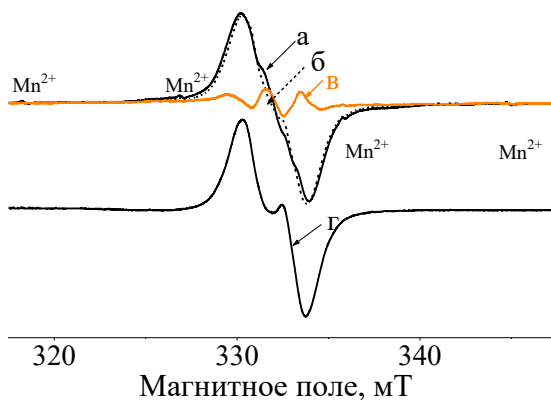
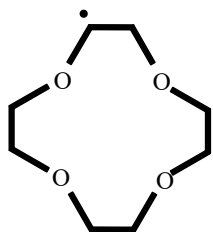
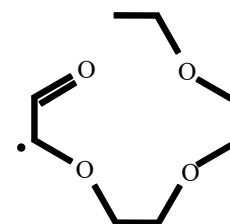


Рисунок 2 – Спектры ЭПР 12К4, γ -облученного ($D=10$ кГр) при 77 К (а) и подвергнутого разогреву при 148 К (б) и 190 К (г). Разностный спектр (в) получен вычитанием (а) – (б) и соответствует $-\dot{O}-\dot{C}H-CH_2-$ радикалам



Макроциклические радикалы, $-\dot{O}-\dot{C}H-CH_2-$



Ациклические радикалы, $-\dot{C}H-C(H)=O$

Рисунок 3 – Структурные формулы макроциклического и ациклического радикалов

При нагреве облученного образца в температурном интервале от 150 К до 190 К происходила селективная гибель макроциклических радикалов, при этом концентрация $-\dot{C}H-C(H)=O$ оставалась постоянной. Это связано с гибелью макроциклических радикалов в жесткой матрице 12-краун-4 в результате «эстафетной» миграции радикального центра. Напротив, рекомбинация ациклических радикалов ($-\dot{C}H-C(H)=O$) протекает только путем их физической диффузии в условиях размягчения матрицы при $T \gg 190$ К. Другими словами, при температуре ~ 190 К в образце оставались исключительно ациклические радикалы. Эта особенность позволила разработать методику селективного «отжига» макроциклических радикалов на пост-радиационной стадии эксперимента, благодаря которой были впервые установлены структуры основных радикальных продуктов радиолитического разложения полиэфирного кольца, определены параметры сверхтонкой структуры (СТС) в соответствующих спектрах ЭПР

($a(H_\alpha)=1,6$ мТл, $a(H_{\beta 1})=2,0$ мТл, $a(H_{\beta 2})=0,4$ мТл для $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ и $a(\text{H})=2,0$ мТл для $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$) и количественно оценена доля радикалов разрыва макроцикла в исходном составе продуктов радиолитического разложения. Суперпозиция сигналов радикалов $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ и $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{O}$, смоделированных с использованием приведенных выше констант СТС, достаточно хорошо описывает зарегистрированные экспериментальные спектры (рисунок 4).

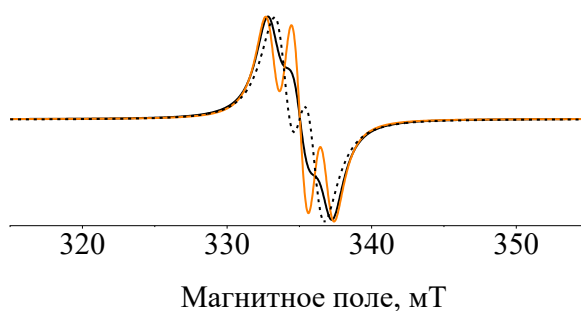
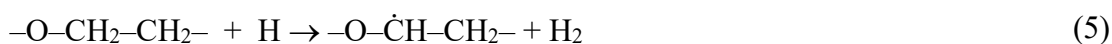


Рисунок 4 – Модельный спектр 12К4 (черная сплошная линия), полученный суперпозицией сигналов $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ (оранжевая линия) и $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{O}$ (черный пунктир) радикалов. Доли сигналов в спектре равны

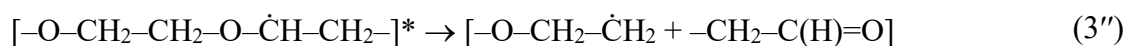
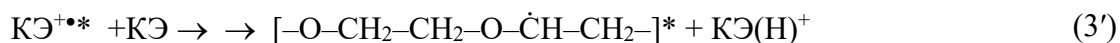
Определенная в ходе селективного отжига радикалов величина относительного выхода раскрытия цикла (или выход радикалов $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{O}$) представляет особый интерес, поскольку данный процесс (разрыв полиэфирной связи) ведет к необратимому разрушению структуры лиганда, ухудшению катионсвязывающей и экстракционной способности облучаемой макроциклической системы.

В соответствии с полученными данными, макроциклические $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ радикалы образуются на ранних стадиях радиолитического разложения из первичных катион-радикалов в основном состоянии и в реакциях атомарного водорода:



В приведенной выше последовательности реакций $K\dot{E}^{+\bullet}$, $K\dot{E}^{+\bullet\bullet}$ и $K\dot{E}(H)^+$ (или $-\dot{C}H_2-CH_2-O(H)^+-$) представляют собой первичный макроциклический катион-радикал в основном и возбужденном состояниях, и макроциклический катион, соответственно.

Прекурсором ациклических $-\dot{C}H-CH=O$ радикалов являются катион-радикалы $K\dot{E}^{+\bullet\bullet}$ в возбужденном состоянии:



При низких температурах (77 К) матрица незамещенного КЭ является достаточно жесткой, и в результате эффекта «клетки» протекает реакция (3'') с образованием более устойчивого радикала с отрывом H-атома в α -положении по отношению к альдегидной группе:



Корректность предложенного механизма была подтверждена анализом результатов радиолиза 12К4 во фреоновых матрицах (на примере фреона-11, $CFCl_3$). Вследствие разницы в ПИ $CFCl_3$ и 12К4 «мягкая» косвенная ионизация (передача положительного заряда) макроцикла во фреоне (реакции 6 и 7) приводит к образованию макроциклических катион-радикалов в основном состоянии, депротонирование которых дает исключительно макроциклические радикалы (реакция 3):



В условиях доминирования косвенного действия ИИ реакции 3'-3''' не протекают, и разрыв макроцикла не наблюдается.

При радиолизе ДЦГ18К6 и ДТБЦГ18К6 помимо радикалов $-O-\dot{C}H-CH_2-$ и $-\dot{C}H-C(H)=O$, образовавшихся из полиэфирного кольца, в составе продуктов радиолиза были идентифицированы радикалы циклогексильного типа $-O-\dot{(C}_6H_9)-O-$ (рисунок 5). Они возникают в ходе вторичных реакций атомарного водорода с циклогексильными заместителями:





Рисунок 5 – Структурные формулы радикалов циклогексильного типа

Данные частицы быстро гибнут при температуре в диапазоне 110-190 К. Высокая «реакционная» способность радикалов $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ и $-\text{O}-\dot{(\text{C}_6\text{H}_9)}-\text{O}-$ при относительно низких температурах позволила, как и в случае незамещенных КЭ, осуществить процедуру их селективного отжига и, посредством этого, оценить долю разрыва макроцикла в общем (исходном) составе продуктов радиолитического распада. В частности, содержание ациклических радикалов $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$ составило $\sim 27\%$ и 34% для *цис-син-цис*- и *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6, соответственно.

В Главе 4 обсуждены эффекты косвенного действия ионизирующего излучения на макроциклический компонент при низкотемпературном радиолитическом расходе водных и октанольных растворов дициклогексанозамещенных краун-эфиров. Выбор данных систем в качестве объектов исследования позволяет симулировать радиационно-химическую деструкцию лиганда в водной и органической фазах краун-содержащей экстракционной системы.

Радиационно-химические превращения замороженных растворов ДЦГ18К6 в H_2O

В процессе экстракции катионов стронция макроцикл частично растворен в водной фазе и присутствует на границе раздела фаз. Из этого следует, что, с одной стороны, облучению подвергается двухкомпонентная система, для которой потенциал ионизации растворителя $\text{ПИ}_{\text{H}_2\text{O}}$ (12,62 эВ) заметно превышает $\text{ПИ}_{\text{ДЦГ18К6}}$ лиганда (9,45 эВ). С другой стороны, в процессе облучения ДЦГ18К6 контактирует с реакционно-способными первичными и радикальными продуктами радиолитического распада воды, в частности, с гидроксильными радикалами. Вклад данных факторов в механизм радиационно-химических превращений макроцикла был изучен на примере водных растворов с концентрациями лиганда $\text{C}_{\text{ДЦГ18К6}} = 2, 5$ и 10% масс.

Основными парамагнитными продуктами радиолитического распада замороженных водных растворов ДЦГ18К6 являлись ОН-радикалы (наблюдаемое расщепление в спектрах ЭПР $\sim 4,0$ мТл, $g_{\perp} = 2,008 \pm 0,002$, $g_{\parallel} = 2,05$), макроциклические $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ радикалы ($a(\text{H}_{\alpha}) = 1,6$ мТл, $a(\text{H}_{\beta 1}) = 2,2$ мТл и $a(\text{H}_{\beta 2}) = 0,4$ мТл) и стабилизированные электроны $e_{\text{стаб}}^-$ (рисунок 6).

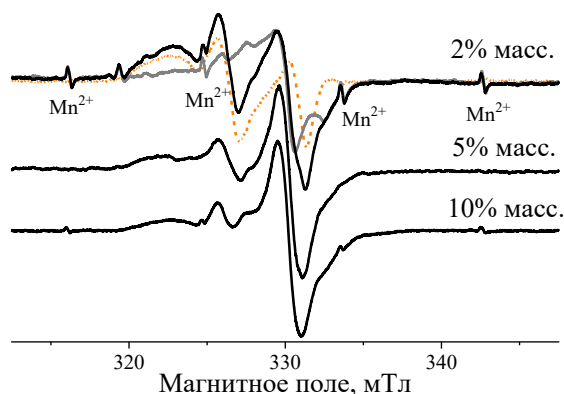


Рисунок 6 – Спектры ЭПР растворов ДЦГ18К6 в H₂O, γ -облученных при 77 К; серая линия – спектр после 67 мин выдерживания образца при 115К, оранжевый пунктир – разностный спектр, соответствующий ОН-радикалам. Спектры записаны при $T_{измер} = 77К$. Поглощенная доза составляла 20 кГр

Содержание идентифицированных продуктов в образцах зависело от исходной концентрации КЭ в растворе. В спектрах разбавленных образцов (2% масс.) преобладал сигнал гидроксильного радикала, для концентрированного раствора (10% масс.) – сигнал $-O-\dot{C}H-CH_2-$. Соответствующие радиационно-химические выходы данных частиц, рассчитанные обработкой экспериментальных спектров ЭПР, приведены в таблице 1.

Макроциклические радикалы в замороженных водных растворах ДЦГ18К6 образуются в сверхаддитивных количествах по сравнению с ожидаемыми из правила радиационно-химической аддитивности. Действительно, **суммарный** выход радикалов в «чистом» ДЦГ18К6 составляет $G_{\Sigma КЭ} = 3,0$ радикал/100 эВ [4]. Принимая во внимание электронные доли ДЦГ18К6 в облучаемых системах (таблица 1) и процентное содержание макроциклических радикалов в общем составе парамагнитных продуктов радиолиза стереоизомеров ДЦГ18К6 (<70%, данные получены в ходе выполнения настоящей работы), величины G_R для исследованных систем должны находиться в диапазоне от 0,04 до 0,21 радикал/100 эВ, что в 4 раза ниже экспериментально определенных значений (таблица 1).

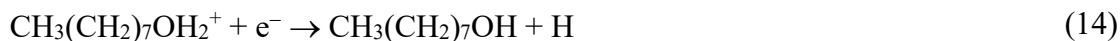
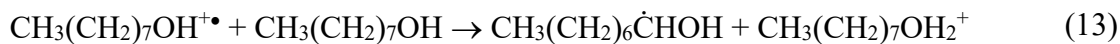
Таблица 1 – Радиационно-химические выходы парамагнитных продуктов в облученных замороженных водных растворах ДЦГ18К6

Образец	$\epsilon_{ДЦГ18К6}$	$G_{ОН}$	$G_{e^-_{стаб}}$	G_R	G_{Σ}
H ₂ O	0	0,6 [2]	(10 ⁻³ -10 ⁻⁴) [3]	-	-
2% ДЦГ18К6	0,02	0,4±0,1	0,03±0,01	0,17±0,03	0,6±0,1
5% ДЦГ18К6	0,05	0,6±0,1	0,1±0,02	0,5±0,1	1,2±0,2
10% ДЦГ18К6	0,1	0,7±0,1	0,2±0,03	0,8±0,2	1,7±0,3

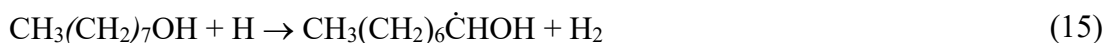
$\epsilon_{ДЦГ18К6}$ – электронная доля ДЦГ18К6 в облучаемой системе, G_R – радиационно-химический выход макроциклических радикалов, G_{Σ} – суммарный выход парамагнитных продуктов в облученных растворах.

разработанные в Аргоннской национальной лаборатории США в 90-х годах прошлого века. В качестве объектов исследования в настоящей работе были выбраны 1-октанол и октанольные растворы ДтБЦГ18К6 с концентрациями 0,1 М и 1,0 М. Потенциалы ионизации макроцикла ($\text{ПИ}_{\text{ДтБЦГ18К6}} = 9,45 \text{ эВ}$) и растворителя ($\text{ПИ}_{1\text{-октанол}} = 9,8 \text{ эВ}$) примерно равны. Поэтому при радиолизе таких систем следует ожидать выполнение правила радиационно-химической аддитивности, в соответствии с которым общий выход радикальных продуктов радиолиза макроцикла можно оценить по уравнению $G_{\text{КЭ}}(\text{эксп}) = G_{\text{КЭ}} \cdot \epsilon_{\text{КЭ}}$, зная выход радикалов в ДтБЦГ18К6 ($G_{\text{КЭ}}$) и электронную долю макроцикла ($\epsilon_{\text{КЭ}}$) в растворе. Предварительно в ходе выполнения настоящей работы было установлено, что основными продуктами низкотемпературного радиолиза 1-октанола являются α -гидроксиалкильные $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\dot{\text{C}}\text{НОН}$ ($a(\text{H}\alpha) = a(\text{H}\beta_1) \approx 1,8 \text{ мТл}$ и $a(\text{H}\beta_2) \approx 3,8 \text{ мТл}$) и "серединные" алкильные $\text{R}_1\dot{\text{C}}\text{HR}_2\text{ОН}$ радикалы ($a(\text{H}\alpha) = 2,1 \text{ мТл}$, $a(\text{H}\beta_{1,2}) = 2,48 \text{ мТл}$). Спектр ЭПР облученного 1-октанола приведен на рисунке 8.

Основными каналами образования гидроксиалкильных радикалов являются депротонирование первичных спиртовых катион-радикалов $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}^{+\bullet}$ (реакция 13) и взаимодействие атомарного водорода с нейтральной молекулой спирта (реакции 14-15):



Радикалы "серединного" типа $\text{R}_1\dot{\text{C}}\text{HR}_2\text{ОН}$ также образуются во вторичных реакциях, инициируемых атомарным водородом (16):



При облучении замороженных растворов ДтБЦГ18К6 в 1-октаноле помимо продуктов радиолиза спирта (α -гидроксиалкильных и "серединных" алкильных радикалов) были идентифицированы 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, образовавшиеся из макроцикла (рисунок 9).

При повышении температуры данных образцов от 77 до 220 К наблюдалась последовательная гибель $\text{R}_1\dot{\text{C}}\text{HR}_2\text{ОН}$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\dot{\text{C}}\text{НОН}$ и $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$, при этом интенсивность линий спектра, соответствующих ациклическим радикалам, не менялась, указывая на то, что данные частицы не образуются во вторичных реакциях и не гибнут в

указанном температурном диапазоне. Из этого следует, что ациклические радикалы, как и в случае радиолитических незамещенных КЭ, возникают на ранних стадиях процесса из первичных катион-радикалов при прямом действии ИИ на макроциклический компонент системы.

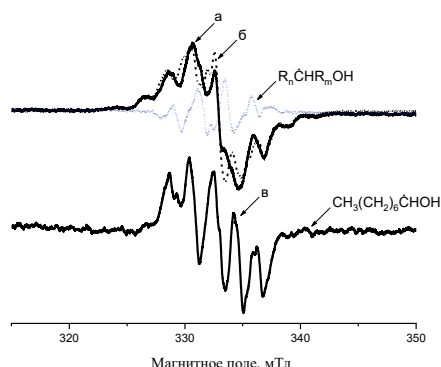


Рисунок 8 – Спектры ЭПР 1-октанола: а – непосредственно после облучения (сплошная линия), б – после разогрева образца при 150 К (пунктирная линия), точечный синий пунктир - разностный спектр (а) – (б), соответствующий $R_1\dot{C}HR_2OH$, в – спектр $CH_3(CH_2)_6\dot{C}HOH$ после разогрева образца при 240 К. $T_{обл} = T_{измер} = 77$ К

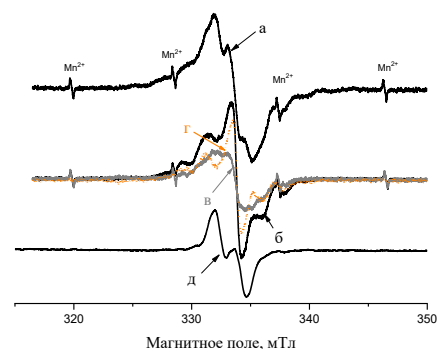
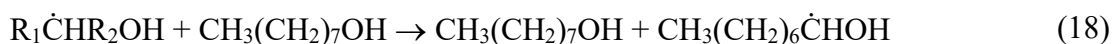
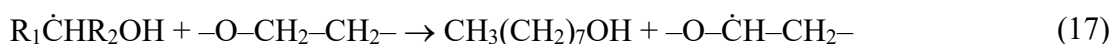


Рисунок 9 – Спектры ЭПР 1,0 М раствора ДтБЦГ18К6 в 1-октаноле: а – спектр непосредственно после облучения, $T_{обл} = T_{измер.} = 77$ К; б – после разогрева образца при 150 К; в - после разогрева образца при 190 К; г – разностный спектр (оранжевый пунктир), полученный вычитанием (б) - (в); д – после разогрева образца при 220 К, $T_{измер} = 220$ К

Возможность селективного отжига «спиртовых» и макроциклических радикалов позволила количественно оценить вклад разрыва макроцикла в образование радикальных продуктов радиолитического разложения и рассчитать соответствующий радиационно-химический выход ($G_{\dot{C}H-C(H)=O}$). Он оказался равен 0,6-0,7 частиц/100 эВ, что находится в согласии с величиной, ожидаемой, исходя из правила «аддитивности».

Хотя на ранних стадиях радиолитического разложения перенос энергии между растворителем и лигандом отсутствовал, на стадии вторичных радикальных реакций ДтБЦГ18К6 подвергается «сверхаддитивной» деструкции вследствие косвенного действия излучения на макроциклический компонент. Так, при контролируемом повышении температуры облученных образцов от 77 К до 150 К радикалы $R_1\dot{C}HR_2OH$, представляющие собой промежуточный продукт радиолитического разложения растворителя, взаимодействовали с нейтральным макроциклом (и молекулой спирта) с образованием макроциклических (и α -гидроксиалкильных) радикалов:



Таким образом, в условиях низкотемпературного (77 К) радиолитического разложения ДтБЦГ18К6 в матрице 1-октанола оба компонента облучаемой системы подвергаются радиационно-

химической деструкции под действием ионизирующего излучения (рисунок 7). Вероятность переноса поглощенной энергии между молекулами растворителя и макроциклического лиганда на ранних стадиях 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 соответствует ожидаемому, исходя из правила радиационно-химической аддитивности. На пост-радиационной стадии радиолиза "серединные" алкильные $\text{R}_1\dot{\text{C}}\text{HR}_2\text{OH}$ радикалы взаимодействуют с ДтБЦГ18К6, что приводит к дополнительному каналу образования макроциклических радикалов. Другими словами, деструкция ДтБЦГ18К6 при радиолизе его октанольных растворов будет сверхаддитивной вследствие **косвенного действия** ионизирующего излучения – взаимодействия радикальных продуктов радиолиза растворителя с макроциклом на стадии вторичных радикальных реакций (рисунок 10).

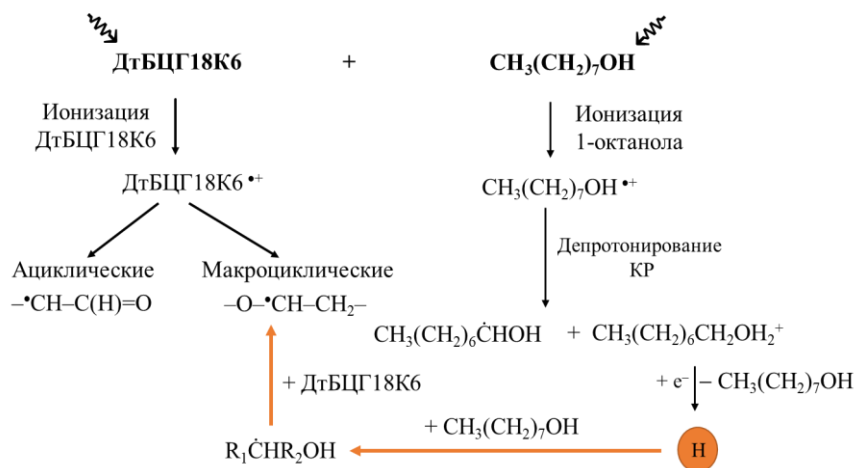


Рисунок 10 – Радиационно-химические превращения ДтБЦГ18К6 в замороженной матрице 1-октанола

В **Главе 5** рассмотрено влияние структурных факторов (конформации и стереоизомерии краун-эфира) на механизм низкотемпературного радиолиза и радиационную стойкость комплексов ДЦГ18К6 с хлоридами ЩЗМ, структурные формулы которых показаны на рисунке 11.

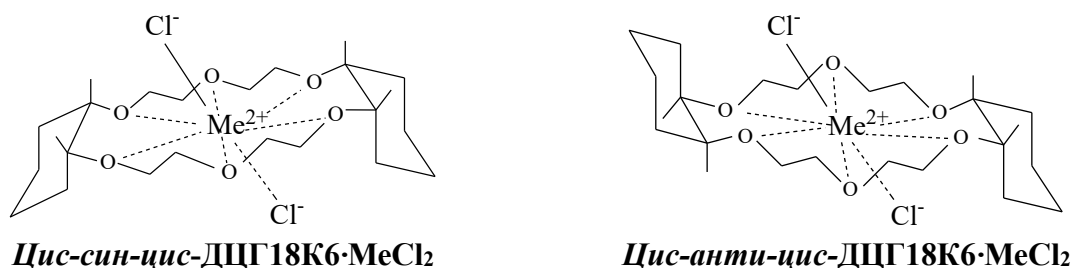


Рисунок 11– Структурные формулы комплексов ДЦГ18К6 с хлоридами ЩЗМ

Непосредственно после облучения (77 К) комплексов ДЦГ18К6·MeCl₂ в качестве основных радикальных продуктов радиолиза были идентифицированы макроциклические –O– $\dot{C}H$ –CH₂–, ациклические – $\dot{C}H$ –C(H)=O радикалы и радикалы циклогексильного типа –O– \bullet (C₆H₉)–O–. На стадии пост-радиационного разогрева образцов было обнаружено появление дополнительного канала разрыва макроцикла, ведущего к стабилизации радикалов циклогексанонильного типа. Данные частицы образовались в двухстадийном процессе, на первой стадии которого происходил разрыв полиэфирной связи с образованием концевой радикала $\bullet CH_2CH_2O-$ и карбонильной группы (рисунок 12). На второй стадии протекал перенос H-атома из β -положения по отношению к атому кислорода на концевую метиленовую группу с образованием радикалов циклогексанонильного типа:

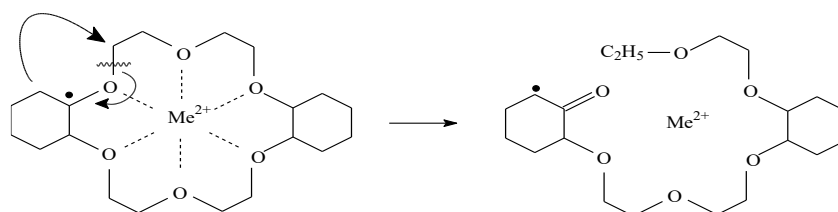


Рисунок 12 – разрыв макроцикла в комплексах ДЦГ18К6·MeCl₂ на пост-радиационной стадии радиолиза

Радикалы разрыва макроцикла, протекающего на ранних (ациклические, **R₁**) и пост-радиационных (циклогексанонильные, **R₂**) стадиях радиолиза, стабильны в облученных комплексах при комнатной температуре, что позволяет определить их содержание в общем составе продуктов радиолиза посредством использования процедуры селективного отжига –O– $\dot{C}H$ –CH₂– и –O– \bullet (C₆H₉)–O– радикалов.

Далее в Главе 5 обсуждается механизм радиационно-химических превращений комплексов ДЦГ18К6·MeCl₂. Характерной чертой их радиолиза является более низкая доля ациклических радикалов – $\dot{C}H$ –C(H)=O в общем составе парамагнитных продуктов по сравнению со "свободным" ДЦГ18К6, принимая во внимание высокое содержание циклогексанонильных радикалов (таблица 2). Это свидетельствует о реализации защиты макроцикла от разрыва на ранних стадиях радиолиза. Причина снижения деструкции полиэфирного кольца связана с переносом "дырки" от макроциклического катиона радикала (ДЦГ18К6⁺) к хлорид-аниону (реакция 20), инициируемом существенной разницей потенциалов ионизации ДЦГ18К6 (9,45 эВ) и Cl⁻ (3,6-3,7 эВ):



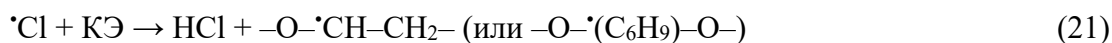


Таблица 2 – Относительные доли ациклических радикальных продуктов в свободном ДЦГ18К6 и его комплексах после разогрева

	R ₁		R ₁ + R ₂					
	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>
Σ(R ₁ + R ₂)*	26,8 %	34,4 %	34,1 %	38 %	28,9 %	29,8 %	13,5 %	26,7 %
ε _{кэ}	1		0,791		0,739		0,694	
ε _{анион}	-		0,132		0,123		0,116	

* Доля радикалов, образовавшихся в результате разрыва макроцикла, в общем составе радикальных продуктов, ε_{кэ} – электронная доля краун-эфира, ε_{анион} – электронная доля хлорид-анионов.

Данный процесс переноса положительного заряда является ключевым с точки зрения радиационной стойкости макроцикла к разрыву. 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 (реакция 21), приводя к образованию радикалов с отрывом H-атома.

Влияние стереоизомерии макроцикла на его радиационную стойкость к разрыву на ранних и пост-радиационных стадиях радиолиза рассмотрено на примере *цис-син-цис*- и *цис-анти-цис*-изомеров ДЦГ18К6. Для всех исследованных соединений (свободных стереоизомеров и стереоизомерных комплексов) при переходе от *син*- к *анти*-конформации происходит увеличение относительного выхода разрыва кольца. Обнаруженная тенденция особенно ярко выражена для комплексов с хлоридом бария, в которых радиационно-химический выход разрыва макроцикла для *цис-син-цис*-изомера примерно в два раза меньше, чем для *цис-анти-цис* (таблица 2). Это указывает, с одной стороны, на предпочтительность использования именно *цис-син-цис*-изомера ДЦГ18К6 при разработке новых стронций селективных экстракционных и экстракционно-хроматографических систем с точки зрения радиационной стойкости. С другой стороны, из этой тенденции следует необходимость тщательного контроля стереоизомерного состава ДЦГ18К6 при проведении не только экстракционных, но и радиационно-химических тестов систем на основе данного лиганда.

При анализе влияния конформационной реорганизации макроцикла ДЦГ18К6, протекающей при включении катиона ЩЗМ в полость полиэфирного кольца, на его радиолитическую деструкцию было обнаружено, что суммарное содержание ациклических продуктов, образовавшихся из первичных катион-радикалов и в результате пост-радиационных превращений, увеличивается в ряду Ca²⁺ > Sr²⁺ > Ba²⁺ (таблица 2). Данная

тенденция обусловлена тем, что рост плотности положительного заряда на катионе в ряду $Ba^{2+} < Sr^{2+} < Ca^{2+}$ приводит к усилению взаимодействия Me^{2+} с донорными атомами кислорода макроцикла, укорачиванию длин $Me \cdots O$ связей, усилению конформационной неоднородности элементарных $-CH_2-CH_2-O-$ звеньев и снижению симметрии макроцикла. Это отражается на частотах колебаний в конформационно чувствительных областях ИК-спектров – ассиметричных валентных $C-O-C$ колебаний полиэфирного кольца макроцикла, маятниковых колебаний CH_2 групп циклогексильного кольца и деформационных колебаний его $C-C-C$ фрагмента. В результате, комплексы с искаженной, ассиметричной конформацией макроцикла ($ДЦГ18К6 \cdot CaCl_2$) подвергаются большей радиационно-химической деструкции по сравнению с симметричными ($ДЦГ18К6 \cdot BaCl_2$). Отсюда следует, что конформационный анализ ИК-спектров комплексов КЭ с солями ЩЗМ можно использовать для предварительной оценки стойкости полиэфирного кольца к разрыву в условиях прямого действия ИИ.

В **Главе 6** обсуждается влияние конформационного фактора на выход разрыва макроцикла на ранних стадиях радиолиза комплексов 18-краун-6 с галогенидами ЩЗМ, структурные формулы которых показаны на рисунке 13.

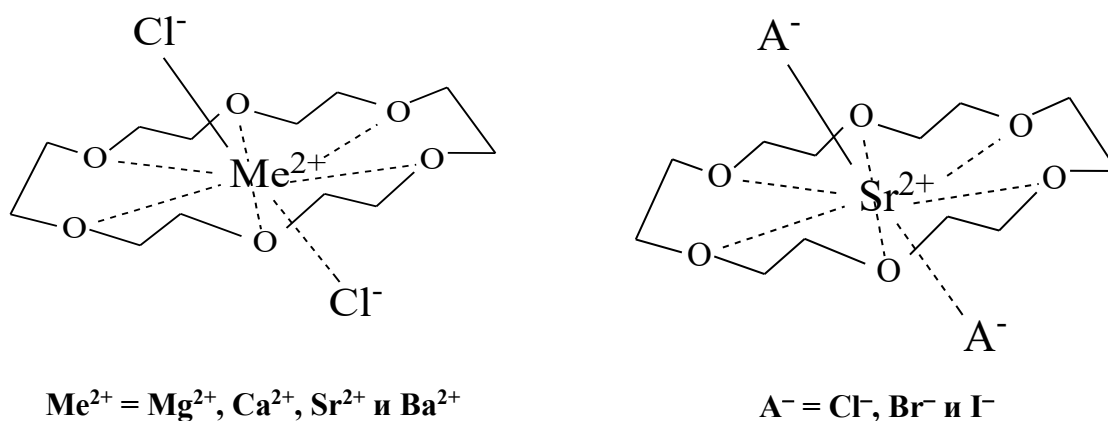


Рисунок 13 – Структурные формулы комплексов 18-краун-6 с галогенидами ЩЗМ

Комплексы $18К6 \cdot MeA_2 \cdot nH_2O$ представляют собой трехкомпонентную систему, при облучении которой два компонента, макроцикл и анион, претерпевают радиационно-химические превращения. В качестве основных продуктов радиолиза были идентифицированы С-центрированные радикалы ($-O-\dot{C}H-CH_2-$ и $-\dot{C}H-C(H)=O$), образовавшиеся при депротонировании первичных макроциклических катион-радикалов в основном и возбужденном состояниях. С количественно точки зрения, комплексы $18К6 \cdot MeA_2 \cdot nH_2O$ отличаются от «свободного» 18К6 существенным снижением содержания ациклических радикалов в общем составе продуктов радиолиза (рисунок 14а). Это связано с защитой макроцикла от разрыва, которая вызвана переносом положительного заряда (“дырки”)

от первичного макроциклического катион-радикала на галогенид-анион на ранних стадиях процесса за счет разницы в потенциалах ионизации макроцикла (9,7 эВ) и галогенид-аниона (3,6 эВ, 3,37 эВ и 3,06 эВ для анионов Cl⁻, Br⁻ и I⁻, соответственно). Эффект защиты особенно ярко выражен в соединениях, которые характеризуются высокой симметрией. Типичными примерами являются комплексы 18K6·SrCl₂ и 18K6·BaCl₂·2H₂O (*D*_{3d} симметрия). Относительная концентрация радикалов – $\dot{C}H-C(H)=O$ в этих комплексах с упорядоченной структурой макроцикла почти в 7 раз (для комплекса 18K6·SrCl₂) меньше, чем в 18K6 и не превышает 5-6% от общего числа парамагнитных центров (рисунок 14а).

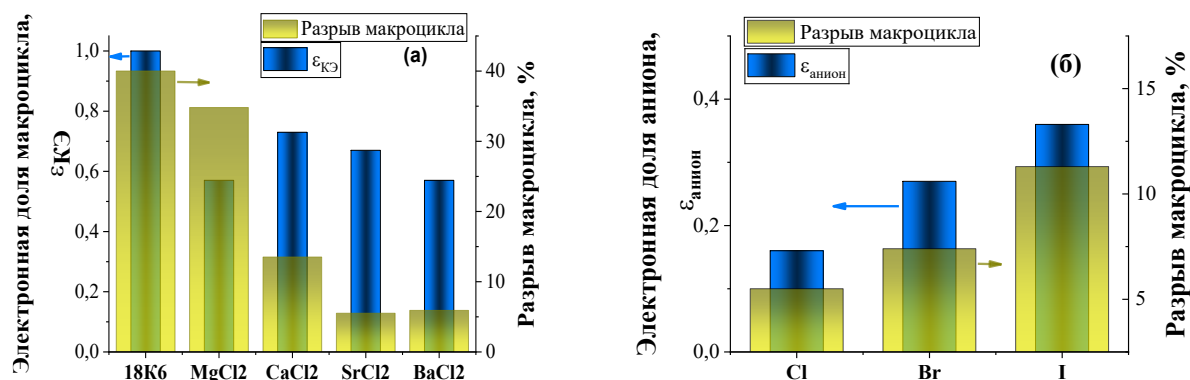


Рисунок 14 – Влияние катиона (а) и аниона (б) на относительный выход разрыва макроцикла при низкотемпературном (77 К) радиолизе комплексов 18K6 с хлоридами ШЗМ (а) и галогенсодержащими солями стронция (б)

При ухудшении симметрии макроцикла его радиационно-химическая деструкция усиливается. Так, доля радикалов радиолитического разрыва полиэфирного кольца при радиолизе 18K6·CaCl₂, конформация которого демонстрирует характерные черты менее упорядоченной *C*₂ симметрии, была почти в три раза выше, чем в соединениях с *D*_{3d} симметрией (18K6·SrCl₂, рисунок 14а). Более того, значительное искажение структуры лиганда, наблюдаемое в комплексах с «маленькими» (относительно размера макроциклической полости) катионами, фактически подавляет защитный эффект аниона при радиолизе. Примерами являются комплексы 18K6·YCl₃·4,25H₂O и 18K6·MgCl₂·6H₂O. Макроциклы этих двух соединений с симметрией, близкой к *D*₂, оказались весьма чувствительны к радиационно-индуцированному раскрытию цикла (рисунок 14а). Интересно, что специфические особенности *C*₂ симметрии макроцикла также характерны для комплекса 18K6·SrI₂·0,5H₂O и это, при его облучении, приводит к более высокому относительному выходу радикалов – $\dot{C}H-C(H)=O$ по сравнению с 18K6·SrCl₂ (рисунок 14б). Отсюда следует, что снижение плотности отрицательного заряда на галогенид-анионе, обусловленное

увеличением его диаметра, ведет к таким же последствиям, как и уменьшение диаметра катиона Me^{2+} , включенного в макроциклическую полость.

Таким образом, впервые обнаружена взаимосвязь между конформацией макроцикла в макроциклических комплексах с галогенидами ЩЗМ и его радиационной стойкостью, которую следует учитывать при тестировании реальных краун-содержащих экстрагентов в условиях доминирования прямого действия ионизирующего излучения на макроциклические компоненты. Одним из возможных вариантов реализации такой ситуации является воздействие ИИ на концентрированные растворы КЭ в разбавителях, потенциал ионизации которых равен или превышает ПИ макроцикла (разветвленные алканы и одноатомные алифатические спирты с высокой молекулярной массой, например октанол, деканол и т.д.). Этому условию, в частности, соответствует экстракционно-хроматографический материал Sr_Resin, при насыщении которого солями металлов с малым диаметром катиона следует ожидать повышенную радиолитическую деструкцию макроцикла.

Глава 7 посвящена анализу влияния химии экстракции катионов Sr^{2+} на механизм радиационно-химических превращений макроциклических комплексов, образующихся в органической фазе. К настоящему времени описаны два основных механизма экстракции стронция краун-содержащими системами. В зависимости от природы растворителя катионы стронция экстрагируются в результате реализации катионообменного механизма (ИЖ, содержащие гидрофильный катион), в соответствии с которым в органическую фазу переходит макроциклический комплексный катион $[КЭ \cdot Sr^{2+}]$, положительный заряд которого компенсируется отрицательным зарядом аниона ионной жидкости, или путем переноса нейтрального макроциклического комплекса $КЭ \cdot Sr(NO_3)_2$ (традиционные молекулярные растворители или ИЖ, содержащие гидрофобный катион).

Радиолиз макроциклических комплексов с фторсодержащими солями стронция

При экстракции катиона стронция из водной фазы раствором КЭ в ИЖ, включающей в свой состав гидрофильный катион имидазолия $C_n\text{mim}^+$ (рисунок 15), углеводородный заместитель R которого содержит меньше 6 атомов углерода ($n < 6$), и фторсодержащий анион XF_n^- (BF_4^- или PF_6^-), в органической фазе накапливаются макроциклический катион $[КЭ \cdot Sr^{2+}]$.

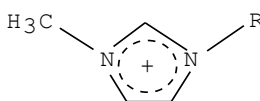


Рисунок 15 – Структурная формула катиона имидазолия

В ходе данного процесса катион имидазолия переносится в водную фазу (реакция 23), а функцию противоиона в образовавшемся в органической фазе макроциклическом комплексе выполняет оставшийся анион ионной жидкости (XF_n^-). Посредством этого обеспечивается баланс зарядов в водной и органической фазах.



Особенности радиолитического распада таких соединений были рассмотрены на примере комплексов 18К6 с тетрафторборатом и гексафторфосфатом стронция ($18\text{K6} \cdot \text{Sr}(\text{BF}_4)_2$ и $18\text{K6} \cdot \text{Sr}(\text{PF}_6)_2$), формулы которых приведены на рисунке 16.

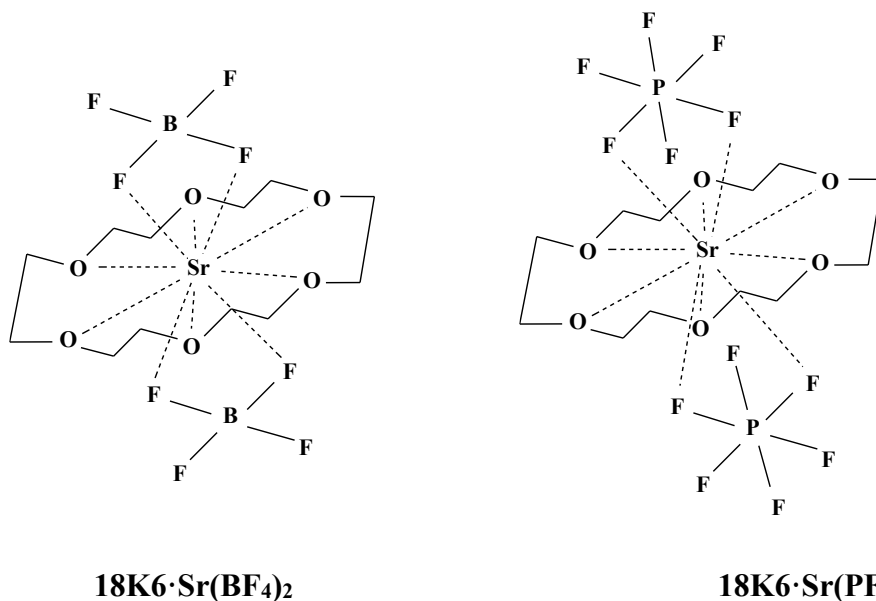


Рисунок 16 – Структурные формулы комплексов 18К6 с тетрафторборатом и гексафторфосфатом стронция

Соизмеримые величины электронных долей ϵ макроцикла и фторсодержащих (BF_4^- или PF_6^-) анионов (Таблица 3) предполагают сравнимый вклад ионизации 18К6 и XF_n^- в общий механизм деструкции комплекса при *прямом действии* ИИ (реакции 1, 2 и 24):



Таблица 3 – Электронные доли анионов и макроциклического лиганда в $18\text{K6} \cdot \text{Sr}(\text{XF}_n)_2$

Комплекс	Электронная доля (ϵ)		ПИ _{анион} , эВ ^{5, 6}	ПИ _{18К6} , эВ ⁷
	Анион XF_n^-	18К6		
$18\text{K6} \cdot \text{Sr}(\text{BF}_4)_2$	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_{18К6} – потенциал ионизации 18К6

Ионизация аниона будет давать “дырочные” продукты общей формулы XF_n^\bullet , такие как BF_4^\bullet и 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:



Еще один важный 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 $\text{XF}_{n-1}^{\bullet-}$:



Вместе с тем, было обнаружено, что основными парамагнитными продуктами радиолиза $18\text{K}6 \cdot \text{Sr}(\text{XF}_n)_2$ являются С-центрированные радикалы (рисунок 17), образовавшиеся из макроцикла, а сигналы продуктов деструкции аниона в экспериментальных спектрах ЭПР отсутствуют.

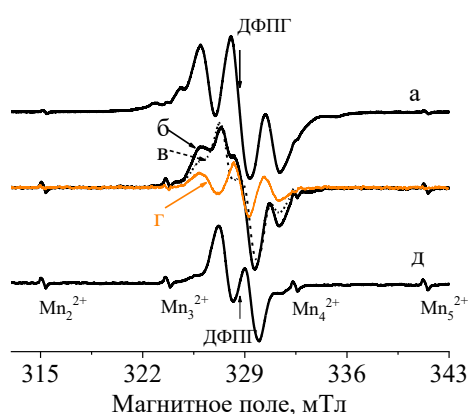


Рисунок 17 – Спектры ЭПР $18\text{K}6 \cdot \text{Sr}(\text{BF}_4)_2$, облученного при 77 К (а) и разогретого при 298 К в течение 7 мин (б), 13 мин (в) и 140 мин (д); разностный спектр (г) – радикалы $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$, спектр (д) – радикалы $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$. $T_{\text{измер.}}=77$ К. $D = 45$ кГр

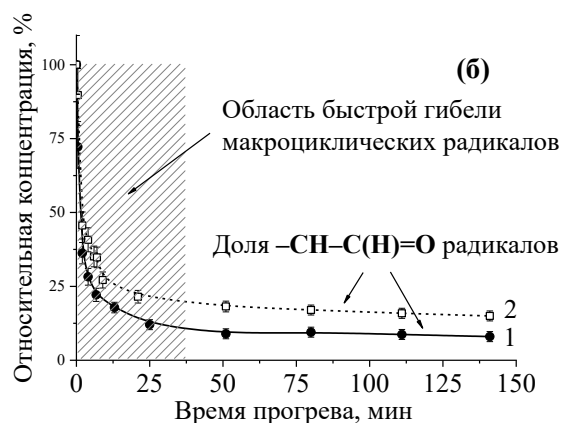


Рисунок 18 – Кинетика гибели радикалов в комплексах $18\text{K}6$ с $\text{Sr}(\text{BF}_4)_2$ (1) и $\text{Sr}(\text{PF}_6)_2$ (2), облученных при 77 К. $T_{\text{разогр}} = 298$ К

Доля ациклических $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$ радикалов в общем составе продуктов радиолиза составляла примерно 9% для $18\text{K}6 \cdot \text{Sr}(\text{BF}_4)_2$ и 15% для $18\text{K}6 \cdot \text{Sr}(\text{PF}_6)_2$ (рисунок 18), что существенно ниже относительного содержания данных частиц в “свободном” $18\text{K}6$ (>35%). Другими словами, разрыв макроцикла на ранних стадиях радиолиза комплексов $18\text{K}6 \cdot \text{Sr}(\text{XF}_n)_2$

вносит заметно меньший вклад в общее накопление радикальных продуктов по сравнению с деструкцией "свободного" 18K6 . Кроме того, отсутствие корреляция между выходом ациклических радикалов и величиной электронной доли макроцикла в комплексе (см. таблицу 3) свидетельствует о существенной роли процессов, вызванных *косвенным действием* ионизирующего излучения при радиолизе $18\text{K6}\cdot\text{Sr}(\text{XF}_n)_2$. По аналогии с радиолизом комплексов 18K6 с галогенидами ЩЗМ, сниженный выход разрыва макроцикла связан с передачей положительного заряда от первичного макроциклического катион-радикала к аниону XF_n^- вследствие заметной разницы в потенциалах ионизации анионов (Таблица 3) и органического лиганда:



Реакция 27 является дополнительным каналом образования атомарного фтора, поскольку XF_n^{\bullet} распадается по реакции 25. На химической стадии радиолиза комплексов $18\text{K6}\cdot\text{Sr}(\text{XF}_n)_2$ атомы F^{\bullet} взаимодействуют с макроциклом (реакция 28).



Таким образом, с одной стороны, перенос положительного заряда с макроциклического катион-радикала на анион эффективно конкурирует с депротонированием $18\text{K6}^{\bullet+}$ (реакции 3'-3'') 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 деструкции аниона в дальнейшем инициируют накопление дополнительного количества макроциклических радикалов $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{O}-$. В целом, радиационно-химические превращения, протекающие в комплексах $18\text{K6}\cdot\text{Sr}(\text{XF}_n)_2$, иллюстрируются схемой, показанной на рисунке 19.

Соответственно, радиационная стойкость таких макроциклических комплексов определяется «конкуренцией» двух процессов – переноса “дырки” с первичного катион-радикала $18\text{K6}^{\bullet+}$ на анион на ранних стадиях радиолиза и взаимодействия образующихся при радиолизе анионов XF_n^- атомов F с макроциклом на стадиях вторичных радикальных реакций. Следует отметить, что реакции 26 и 28 являются особенно важными с точки зрения радиационной стойкости изученных в работе модельных соединений и макроциклических экстрагентов в целом. Диссоциативный захват вторичных электронов при облучении реальных жидкофазных композиций будет приводить к накоплению фторид-анионов. Принимая во внимание достаточно высокую величину концентрации ионов стронция в перерабатываемых радиоактивных отходах (0,2-0,5 г/л), 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). Вклад данной реакции в радиолитическую деструкцию насыщенных катионами стронция экстрагентов на основе растворов макроциклических полиэфиров в ИЖ, содержащих в своем составе фторсодержащие анионы, ранее не учитывался.

Атомарный фтор, образующийся при радиоллизе аниона в реакции 28, будет вызывать деградацию функциональных характеристик краун-содержащего экстрагента. Следует выделить два процесса - химическое “блокирование” макроцикла и его радиационно-химические превращения. Первый связан с образованием фтористоводородной кислоты, способной протонировать КЭ и, посредством этого, мешать лиганду взаимодействовать с катионами металлов. Протонирование макроцикла обратимо – катионсвязывающую способность можно восстановить 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 ухудшить селективность связывания катионов стронция и экстрагируемость.

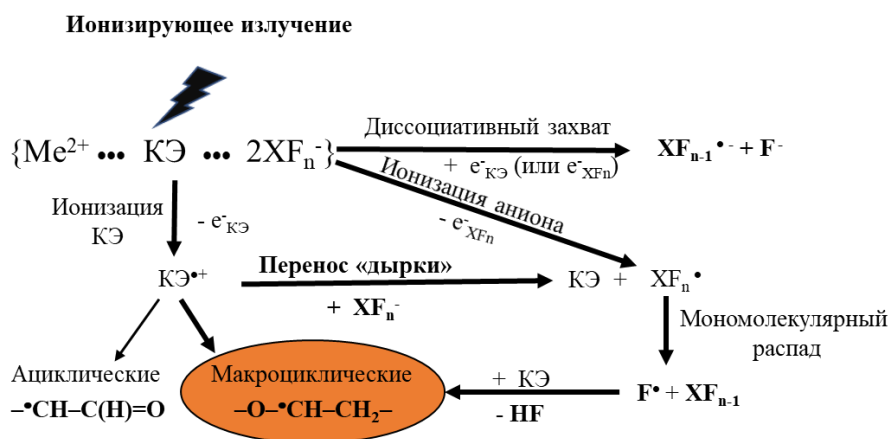
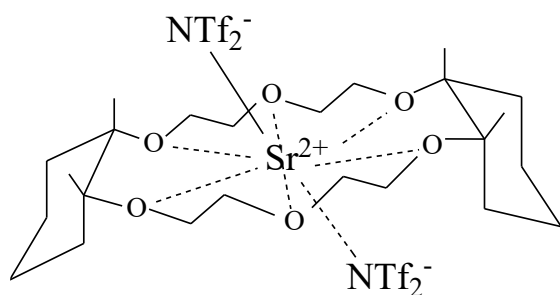


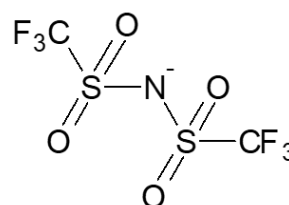
Рисунок 19 – Радиационно-химические превращения макроциклических комплексов $18K6 \cdot Sr(XF_n)_2$

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

Макроциклические комплексы состава $КЭ \cdot Sr(NTf_2)_2$ накапливаются в органической фазе при переносе катионов стронция по катионообменному механизму, когда в качестве растворителя КЭ используют ионные жидкости $C_nmim^+NTf_2^-$, содержащие катион имидазолия с длиной углеводородной цепи n алкильного заместителя $\leq 6-8$ и бис(трифторметилсульфонил)имид-анион (рисунок 20).



Цис-син-цис-ДЦГ18К6·Sr(NTf₂)₂



Бис(трифторметилсульфонил)имид

Рисунок 20 – Структурные формулы комплекса *цис-син-цис*-ДЦГ18К6·Sr(NTf₂)₂ и бис(трифторметилсульфонил)имид-аниона (NTf₂⁻)

Использование таких растворителей позволяет достичь высоких коэффициентов распределения стронция D_{Sr} . NTf₂⁻-анионы гидрофобны, обладают гидролитической стабильностью и слабо координируют катионы металлов.

При низкотемпературном (77 К) радиолизе комплексов КЭ·Me(NTf₂)₂ основными парамагнитными продуктами являются N-центрированные (сульфонамидного типа – [•]NTf₂ или (CF₃SO₂)₂N[•]) и C-центрированные ([•]CF₃, [•]CF₂–SO₂NTf₂⁻, –O–[•]CH–CH₂–) радикалы, образовавшиеся в результате деструкции аниона и макроцикла.

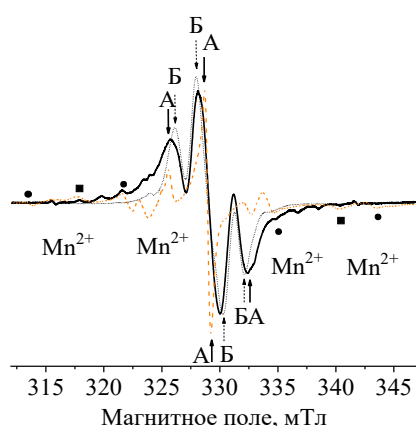


Рисунок 21 – Спектры ЭПР *цис-син-цис*-ДЦГ18К6·Sr(NTf₂)₂ после облучения при 77 К (сплошная линия) и после 60 с разогрева при 233 К (точечный пунктир), оранжевый пунктир – спектр Sr(NTf₂)₂ после облучения при 77 К.
T_{измер} = 77 К

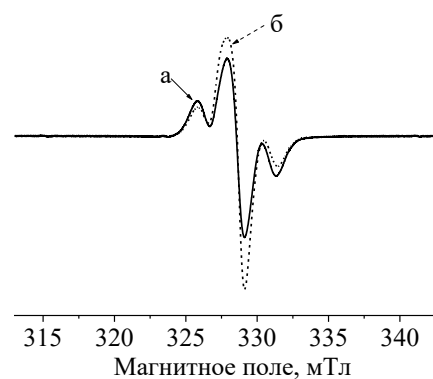


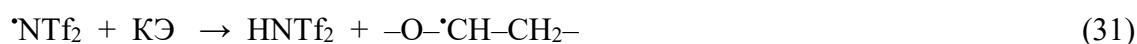
Рисунок 22 – Спектры ЭПР облученного комплекса 18К6·Ba(NTf₂)₂ после 3 мин (а, сплошная линия) и 20 мин (б, пунктирная линия) разогрева при 233 К. T_{обл} = 77 К, T_{измер} = 77 К

Положения линий сигналов, приписанных радикалам [•]NTf₂ и –O–[•]CH–CH₂–, показаны на рисунке 21 стрелками «А» и «Б». Радикалы [•]NTf₂, сигнал которых вносит существенный вклад в исходные спектры ЭПР, образуются в результате протекания двух процессов – ионизации аниона (реакция 29) и переноса положительного заряда с макроциклического

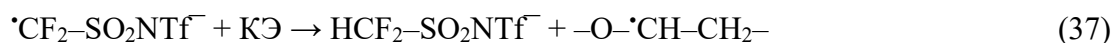
катион-радикала на анион (реакция 30) вследствие более низкого потенциала ионизации NTf_2^- -аниона (5,5 эВ):



Реакция 30 обеспечивает радиационную защиту полиэфирного кольца от разрыва. Ее эффективность подтверждается отсутствием в общем составе продуктов радиолиза радикалов ациклического типа $\cdot\text{CH}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$, которые образуются при прямом действии ионизирующего излучения. Сульфониламидные радикалы $\cdot\text{NTf}_2$ реакционно-способны по отношению к макроциклу и взаимодействуют с ним (реакция 31) при повышении температуры образцов ($T_{\text{разогр}}=233 \text{ K}$). Кроме того, благодаря достаточно низкому потенциальному барьеру фрагментации (<1 эВ) они способны распадаются с отщеплением $\cdot\text{CF}_3$ (параллельные и перпендикулярные компоненты анизотропного спектра ЭПР радикалов $\cdot\text{CF}_3$ ($a_{\parallel} = 25,15 \text{ мТл}$, $a_{\perp} = 9,1 \text{ мТл}$, $g_{\parallel} = 1,9996$, $g_{\perp} = 2,0056$) показаны на рисунке 13 символами (●) и (■)). Оба маршрута гибели $\cdot\text{NTf}_2$, в итоге, приводят к накоплению макроциклических $-\text{O}-\cdot\text{CH}-\text{CH}_2-$ радикалов (реакции 31 и 32):



C-центрированные фторсодержащие ($\cdot\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{NTf}^-$, $\cdot\text{CF}_3$) и сульфонильные ($\text{CF}_3\text{SO}_2\cdot$) радикалы возникают при распаде аниона из возбужденного состояния на ранних стадиях радиолиза (реакции 33-35). $\text{CF}_3\text{SO}_2\cdot$ подвергаются распаду по реакции 36. Фторметильные радикалы и концевые «фторалкилсульфонильные» реагируют с нейтральной макроциклической молекулой, отрывая H-атом от метиленовых групп полиэфирного кольца макроцикла на химической стадии процесса (реакции 32 и 37).



На последующих пост-радиационных стадиях основными промежуточными продуктами радиолиза становятся радикалы сульфонильного типа $-\text{O}-\text{CH}(\cdot\text{SO}_2)-\text{CH}_2-$

(рисунок 22). Это обусловлено способностью радикалов алифатического типа акцептировать SO_2 (реакция 38):



Из анализа полученных результатов следует, что радиационно-химические превращения комплексов $\text{КЭ} \cdot \text{Me}(\text{NTf}_2)_2$ и их радиационная стойкость определяются последовательностью процессов, инициированных прямым и косвенным действием ионизирующего излучения, которые протекают непосредственно в момент облучения и на пост-радиационной стадии (рисунок 23).

Взаимодействие радикальных продуктов радиолитического распада NTf_2 -аниона с краун-эфиром на стадии вторичных реакций, в конечном счете, приводит к образованию радикалов сульфонильного типа. Соответственно, в составе конечных продуктов радиолитического распада комплексов краун-эфиров с бис(трифторметилсульфонил)имидами ЦЗМ будут доминировать сульфонируемые макроциклические соединения.

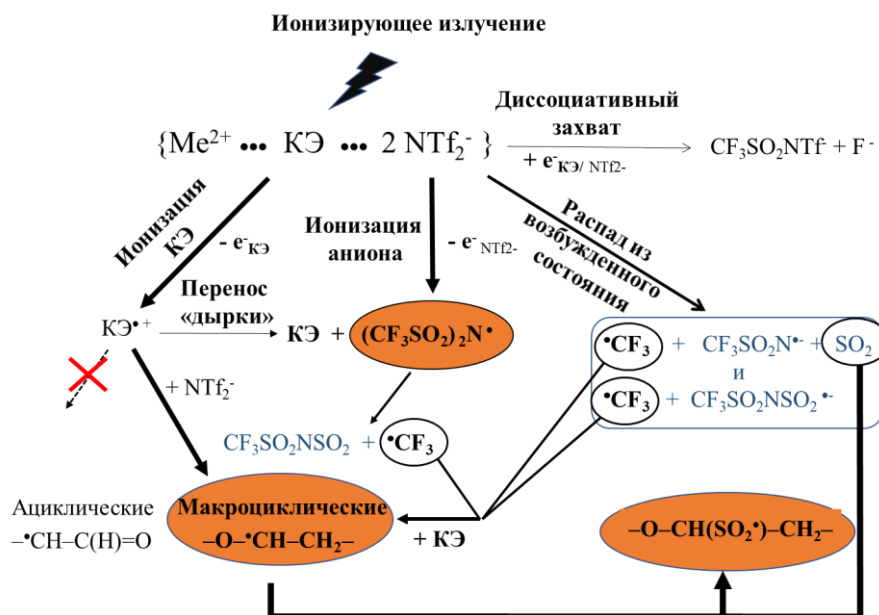
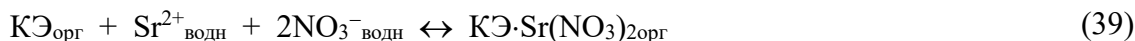


Рисунок 23 – Радиационно-химические превращения макроциклических комплексов $\text{КЭ} \cdot \text{Me}(\text{NTf}_2)_2$

Низкотемпературный радиолитический распад макроциклических комплексов с нитратами ЦЗМ

Далее в **Главе 7** обсуждаются особенности низкотемпературного радиолитического распада макроциклических комплексов с нитратами ЦЗМ. При использовании традиционных, молекулярных растворителей, таких как 1-октанол, или "гидрофобных" ИЖ, например $\text{C}_n\text{mim}^+\text{A}^-$, в которых алкильный заместитель катиона имидазолия (C_nmim^+) содержит больше

8 атомов углерода, перенос катиона Sr^{2+} в процессе экстракции происходит в виде нейтрального макроциклического комплекса $\text{КЭ} \cdot \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$:



Положительный заряд Sr^{2+} образующегося в органической фазе макроциклического комплекса уравнивается отрицательным зарядом нитрат-анионов, со-экстрагирующихся из водной фазы. В таком варианте экстракции в условиях прямого действия ИИ общий механизм радиолиза макроциклического компонента будет определяться радиационно-химическими превращениями комплекса $\text{КЭ} \cdot \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. В качестве модельных соединений были выбраны комплексы *цис-син-цис*-ДЦГ18К6·Me(NO₃)₂ (где Me представляет собой катионы Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) и 18К6·Ba(NO₃)₂. Структурная формула комплекса *цис-син-цис*-ДЦГ18К6·Sr(NO₃)₂ приведена на рисунке 24.

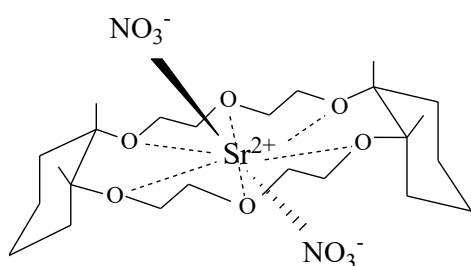


Рисунок 24 – *Цис-син-цис*-ДЦГ18К6·Me(NO₃)₂

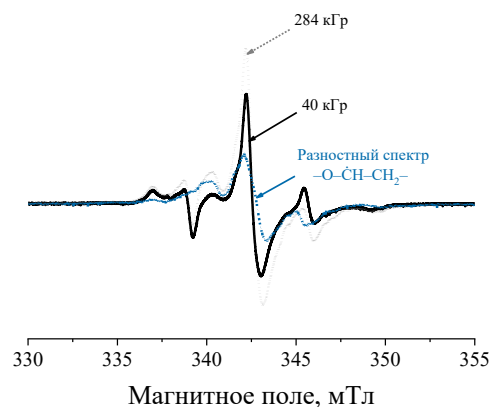


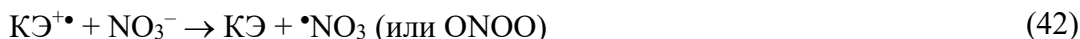
Рисунок 25 – Спектр ЭПР *цис-син-цис*-ДЦГ18К6·Sr(NO₃)₂, облученного при 77 К. Разностный спектр (синий пунктир) соответствует $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ радикалам

Было обнаружено, что основными парамагнитными продуктами радиолиза комплексов $\text{КЭ} \cdot \text{Me}(\text{NO}_3)$ в диапазоне поглощенных доз от 10 до 40 кГр являются ¹⁴N-центрированные радикалы - дианионы NO_3^{2-} (рисунок 25). Это обусловлено способностью нитрат-анионов эффективно акцептировать электроны, которые образуются при ионизации аниона и макроцикла (реакции 1, 40 и 41):



Принимая во внимание высокие значения электронной доли макроцикла в «нитратных» комплексах, в частности $\epsilon_{\text{ДЦГ18К6}} = 0,67$ в ДЦГ18К6·Sr(NO₃)₂, важной особенностью их

радиолиза является отсутствие радикальных продуктов деструкции полиэфирного кольца ($-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$ и $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ радикалов), которые накапливаются при радиолизе "свободных" КЭ с достаточно высокими выходами. Это свидетельствует об эффективности переноса поглощенной энергии от макроциклического компонента на анионный на физико-химической стадии процесса (реакция 42) вследствие существенной разницы в потенциалах ионизации макроцикла ($\text{ПИ}_{\text{ДЦГ18К6}} = 9,45$ эВ) и аниона ($\text{ПИ}_{\text{NO}_3^-} = 3,9$ эВ):



Дополнительным каналом защиты КЭ является захват свободного электрона в реакции 41. Он существенно снижает эффективность образования Н-атомов в реакции 4 и, соответственно, выход реакции 5. Таким образом, при радиолизе комплексов $\text{КЭ} \cdot \text{Me}(\text{NO}_3)_2$ нитрат-анионы действуют как защита «жертвенного» типа по отношению к краун-эфиру. При увеличении поглощенной дозы (>40 кГр) происходит снижение защитного эффекта, и наблюдается рост содержания макроциклических радикалов в общем составе радикальных продуктов вследствие взаимодействия вторичных электронов с накапливающимися в процессе радиолиза комплекса макроциклическими катионами RH_2^+ (реакции 4 и 5). В итоге, радиационно-химические превращения, протекающие в макроциклических комплексах $\text{КЭ} \cdot \text{Me}(\text{NO}_3)_2$ на стадии облучения, описываются общей схемой, приведенной на рисунке 26:

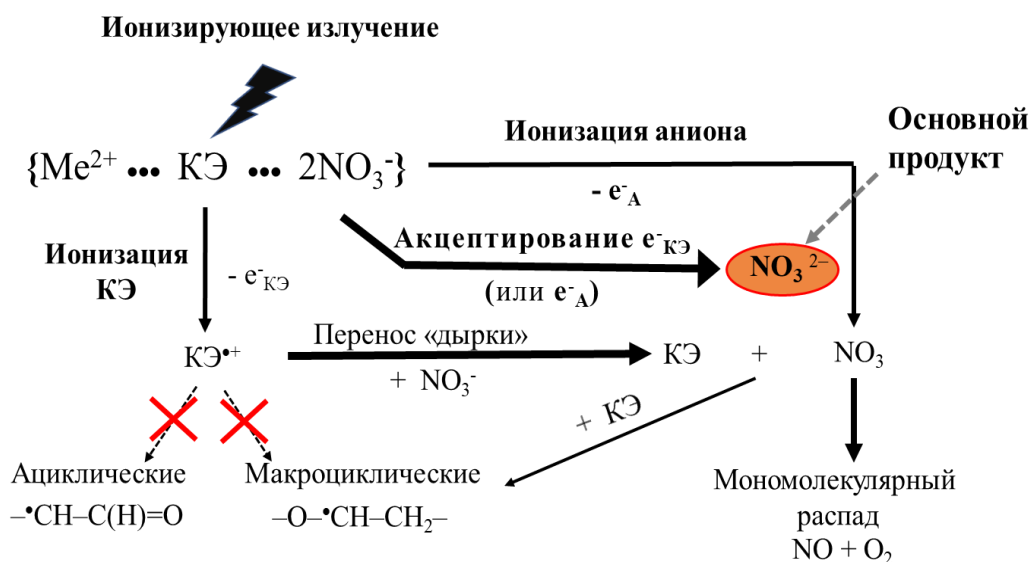


Рисунок 26 – Радиационно-химические превращения макроциклических комплексов $\text{КЭ} \cdot \text{Me}(\text{NO}_3)_2$, протекающие на стадии облучения

На пост-радиационной стадии радиолиза, инициируемой повышением температуры облученного образца от 77 до 273 К, наблюдалась гибель дианионов NO_3^{2-} , сопровождающаяся ростом концентрации макроциклических радикалов. NO_3^{2-} «протонируется»

макроциклическим катионом, в конечном счете превращаясь в NO_2 , который, в свою очередь, взаимодействует с нейтральной молекулой краун-эфира, отрывая H-атом от метиленовых групп полиэфирного кольца.

Анализ полученных данных позволяет заключить, что существенная разница в потенциалах ионизации макроциклического и анионного компонентов комплексов $\text{КЭ} \cdot \text{Me}(\text{NO}_3)_2$ обеспечивает эффективную защиту макроцикла от разрыва на ранних стадиях радиолиза. Кроме того, нитрат-анионы эффективно захватывают электроны, образующиеся при ионизации краун-эфира и NO_3^- , превращаясь в дианионы NO_3^{2-} , инертные по отношению к нейтральному макроциклу. В результате, радиационно-химическая деструкция нитратных комплексов локализована на анионном компоненте, который выполняет функцию «жертвенной» защиты. Эффективность защиты лиганда снижается при увеличении поглощенной дозы выше 40 кГр и на пост-радиационной стадии, на которой промежуточные продукты радиолиза аниона (дианионы) взаимодействуют с непарамагнитными макроциклическими катионами RH_2^+ .

Принимая во внимание установленные в настоящей работе особенности радиолиза соединений состава $\text{КЭ} \cdot \text{Me}(\text{NO}_3)_2$, экстракция катионов стронция из азотнокислых растворов по механизму переноса нейтрального комплекса является предпочтительной с точки зрения минимизации радиолитической деструкции макроциклического лиганда. Такой механизм реализуется при использовании в составе экстракционной системы молекулярных растворителей или ИЖ с гидрофобным катионом.

*Особенности радиационно-химических превращений комплекса *цис-анти-цис-ДЦГ18К6*· $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{BF}_4^-$*

В заключительной части **Главы 7** рассмотрены радиационно-химические превращения комплекса *цис-анти-цис-ДЦГ18К6* с тетрафторборатом гидроксония (рисунок 27). Протонированная форма *ДЦГ18К6* является основным макроциклическим компонентом, накапливающимся в органической фазе на предварительной стадии процесса экстракции в ходе "уравновешивания" краун-содержащего экстрагента азотнокислой водной фазой, когда в качестве растворителя используют ионную жидкость $\text{C}_n\text{mim}^+ \cdot \text{A}^-$ с гидрофильным катионом имидазолия (алкильный заместитель в C_nmim^+ содержит меньше 6 атомов углерода):



В этом случае, противоионом в комплексе является анион (A^-) ионной жидкости. Тетрафторборат-анион (BF_4^-) был выбран в качестве противоиона, поскольку позволяет

получить, выделить и охарактеризовать аддукт ДЦГ18К6 с H_3O^+ , на примере которого можно изучить особенности радиолиза протонированного макроцикла:

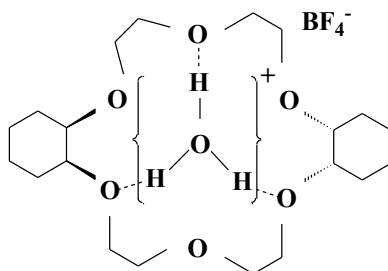


Рисунок 27 – Структурная формула *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6· H_3O^+ · BF_4^-

ДЦГ18К6· H_3O^+ · BF_4^- представляет собой тройную систему, в которой все компоненты, катион гидроксония H_3O^+ , макроцикл и тетрафторборат-анион, подвергаются радиационно-химическим превращениям. Сравнительный анализ спектров ЭПР комплекса *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6· H_3O^+ · BF_4^- и "свободного" *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6 непосредственно после облучения (77 К) показал, что *качественный* состав радикальных продуктов в этих соединениях идентичен – радикалы $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$, $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$ и $-\text{O}-\dot{\text{C}}(\text{C}_6\text{H}_9)-\text{O}-$ (рисунок 28). Тем не менее, с *количественной* точки зрения для протонированной и свободной форм ДЦГ18К6 обнаружены существенные отличия. Прежде всего, из представленных на рисунке 29 результатов кинетики накопления радикалов следует, что радиационно-химический выход промежуточных продуктов радиолиза в комплексе заметно выше: $G_{\Sigma}(\text{ДЦГ18К6}\cdot\text{H}_3\text{O}\cdot\text{BF}_4) \approx 1,7G_{\Sigma}(\text{ДЦГ18К6})$. Другими словами, протонированная форма обладает меньшей радиационной стойкостью.

Принимая во внимание электронную долю макроцикла в *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6· H_3O^+ · BF_4^- ($\epsilon_{\text{кэ}}=0,797$) и достаточно низкие радиационно-химические выходы продуктов радиолиза аниона [8], в соответствии с правилом «радиационно-химической аддитивности» было бы логично ожидать иную тенденцию - более высокий выход радикалов в случае свободного КЭ: $G_{\Sigma\text{комплекс}} < G_{\Sigma\text{КЭ}}$. Обнаруженное отклонение от правила аддитивности является принципиальным моментом, который свидетельствует о наличии дополнительного канала образования С-центрированных радикалов, отсутствующего при радиолизе "свободного" макроцикла. Логичным представляется связать данный канал со способностью катиона H_3O^+ эффективно акцептировать вторичные электроны, образующиеся при ионизации как лиганда, так и тетрафторборат-аниона (реакции 1 и 44), с последующим элиминированием атомарного водорода (реакция 46).



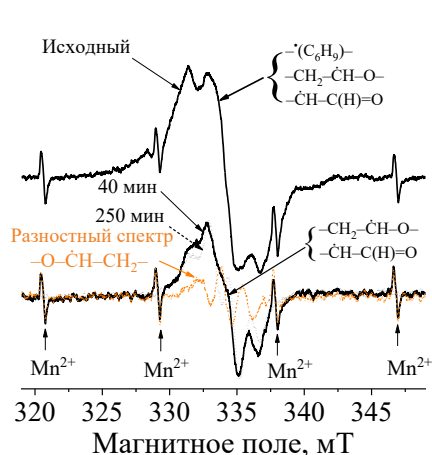
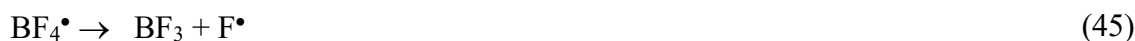


Рисунок 28 – Спектры ЭПР комплекса *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6·H₃O⁺·BF₄⁻, облученного при 77 К и подвергнутого термическому отжигу при 297 К. Времена отжига указаны на рисунке. Разностный спектр (оранжевая линия) соответствует сигналу $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ радикалов.

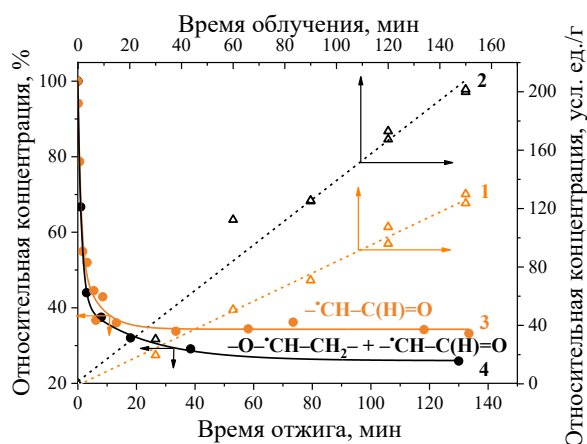


Рисунок 29 – Кинетика накопления (1 и 2) и гибели (3 и 4) радикалов в *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6 (оранжевые зависимости) и *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6·H₃O⁺·BF₄⁻ (черные зависимости). T_{обл} = 77 К, D = 80 кГр. T_{разогр} составляла 313 К (для ДЦГ18К6) и 297 К (для *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6·H₃O⁺·BF₄⁻)

Именно реакция атомарного водорода с ДЦГ18К6 дает сверхаддитивное количество макроциклических радикалов (реакция 5) и увеличивает суммарный выход радикальных продуктов радиолитического распада. Таким образом, почти двухкратное увеличение суммарного выхода радикалов G_{ΣR} в *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6·H₃O⁺·BF₄⁻ по сравнению с радиолитическим расходом *цис-анти-цис*-ДЦГ18К6 обусловлено способностью катиона гидроксония эффективно захватывать вторичные электроны с элиминированием атомарного водорода, что, в конечном счете, ведет к увеличению выходов макроциклических продуктов радиолитического распада и молекулярного H₂ (рисунок 30). Радиационно-химические процессы, инициируемые в результате прямого и косвенного действия ионизирующего излучения на фторсодержащий анион, будут способствовать накоплению HF и его последующему взаимодействию с ДЦГ18К6. В итоге это ухудшит комплексообразующую/экстракционную способность лиганда по отношению к катионам Sr²⁺.

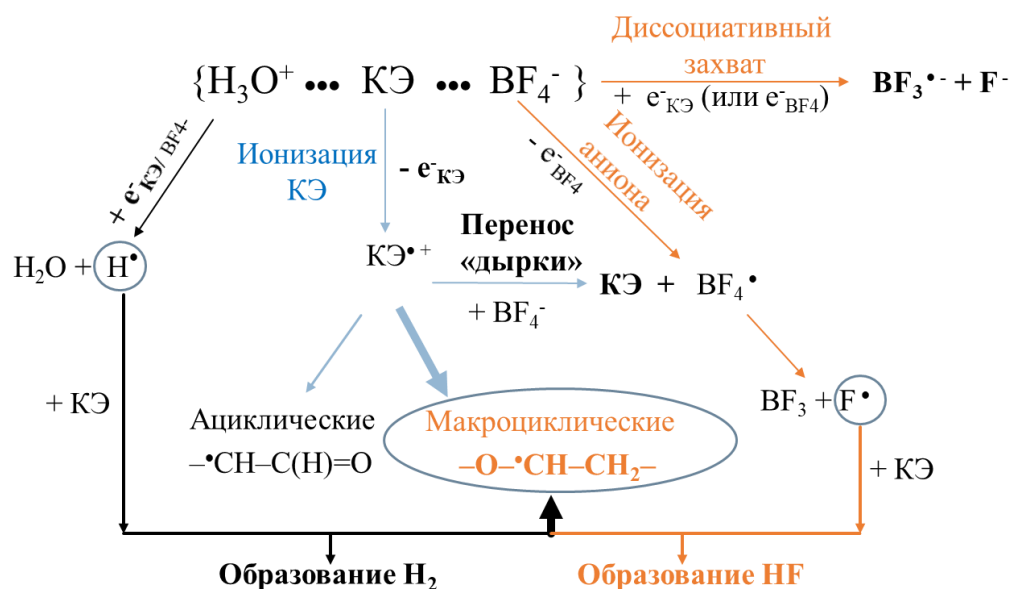


Рисунок 30 – Радиационно-химические превращения протонированного комплекса $[H_3O^+ \cdot ДЦГ18К6 \cdot BF_4^-]$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Суммируя изложенное выше, в диссертационной работе описан новый методологический подход, позволяющий оценивать и прогнозировать механизм радиолита и радиационную стойкость Sr-селективных макроциклических экстрагентов. На примере модельных соединений были установлены основные закономерности механизма радиолита макроциклического компонента, образующегося в органической фазе, и выявлены радиационно-химические, химические и конформационные факторы, определяющие его радиационную стойкость. Идентифицирована структура радикальных продуктов радиолита «свободных» краун-эфиров в условиях прямого действия ионизирующего излучения и установлен механизм их образования. В качестве количественного критерия радиационной стойкости свободных краун-эфиров и многокомпонентных систем на их основе предложено использовать вклад ациклических радикалов в общий состав продуктов радиолита, поскольку разрыв макроцикла ведет к необратимому снижению катионсвязывающей способности и, соответственно, к ухудшению экстрагируемости стронция.

На примере краун-содержащих растворов и комплексов с солями ЦЗМ впервые показана ключевая роль эффектов косвенного действия ионизирующего излучения и химии экстракции в механизме радиационно-химических превращений макроциклического компонента. Высокая реакционная способность радикальных продуктов радиолита растворителя по отношению к макроциклическому лиганду ведет к его сверхаддитивной деструкции. Протонирование макроцикла при уравнивании экстракционной системы

азотнокислым водным раствором снижает его радиационную стойкость. Напротив, в случае радиолиза комплексов краун-эфиров с солями металлов на ранних стадиях процесса происходит перенос положительного заряда с первичного макроциклического катион-радикала на неорганический анион, что обеспечивает защиту полиэфирного кольца от разрыва. Эффективность данной защиты снижается при ухудшении симметрии лиганда. Радиационная стойкость макроциклического комплекса с катионом стронция, образующегося в процессе экстракции, зависит от природы анионного компонента, которая в свою очередь определяется механизмом экстракции. В работе рассмотрены два варианта – перенос катионов стронция в органическую фазу в виде нейтрального комплекса, характерный для традиционных, молекулярных растворителей, или катионный обмен, наблюдающийся при использовании ионных жидкостей. Исходя из полученных результатов, предпочтительным, с точки зрения радиационной стойкости макроциклического компонента системы, является перенос нейтрального комплекса, который реализуется в случае молекулярных растворителей.

Подход, разработанный в ходе выполнения настоящей работы, применим для анализа и прогноза радиационной стойкости других, не макроциклических экстракционных систем, перспективных для переработки ОЯТ и РАО.

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 радиолиза, конформации лиганда и химии экстракции стронция и позволяющий прогнозировать поведение краун-содержащих экстрагентов в полях ионизирующих излучений.

2. Установлена структура основных радикальных продуктов низкотемпературного радиолиза 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 $-O-\dot{C}H-CH_2-$ при низкотемпературном радиолизе 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 радиолиза галогенированных растворителей приводит к росту выходов продуктов радиолиза 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 радиолиза 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 радиолиза 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 ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в МГУ имени М.В. Ломоносова по специальности и отрасли наук:

1. Küçükyavuz S., Nesterov S.V., Önal A.M. / ESR study of radiation resistance of some aza- and thiacycrown ethers at 77 K // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 1998. – vol. 230, № 1-2. – pp. 39-45. EDN: LEPSMT (Импакт-фактор 1,6 (SJR); 0,6 п.л./85%).

2. Nesterov S.V. / Influence of heteroatom nature on the paths of formation of intermediates in gamma-irradiated cyclic ethers at 77 K // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 1998. – vol. 230, № 1-2. – pp. 273-276. EDN: LEVMXX (Импакт-фактор 1,6 (SJR); 0,4 п.л./100%).

3. Nesterov S.V., Panov O.Yu. / 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 // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 1998. – vol. 231, № 1-2. – pp. 87-93. EDN: LFAFXF (Импакт-фактор 1,6 (SJR); 0,7 п.л./90%).

4. Nesterov S.V., Küçükyavuz S., Önal A.M. / Radiation induced chain addition of allylbenzene to 1,4-dioxane // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 1999. – vol. 240, № 3. – pp. 953-957. EDN: LfJUXL (Импакт-фактор 1,6 (SJR); 0,5 п.л./80%).
5. Nesterov S.V., Küçükyavuz S., Önal A.M. / Gamma-radiation initiated addition of allylbenzene to the morpholine // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 1999. – vol. 242, № 1. – pp. 91-96. EDN: LFPUMB (Импакт-фактор 1,6 (SJR); 0,6 п.л./80%).
6. Нестеров С.В. / Краун-эфиры в радиохимии. Достижения и перспективы // *Успехи химии*. – 2000. – Т. 69, №9. – С. 840-855. EDN: MPFCEB (Импакт-фактор 3,877 (РИНЦ); 3,9 п.л./100%).
- Nesterov S.V. / Crown ethers in radiochemistry. Advances and prospects // *Russian Chemical Reviews*. – 2000. – vol. 69, № 9. – pp. 769-782. EDN: LGIRCZ (Импакт-фактор 6,0 (SJR); 3,9 п.л./100%).
7. Нестеров С.В., Фельдман В.И., Белов Г.П. / Особенности образования и реакций макрорадикалов в γ -облученном сополимере этилена с ацетиленом // *Высокомолекулярные соединения, Серия А*. – 2002. – Т. 44, № 9. – С. 1498-1505. EDN: EBKKEN (Импакт-фактор 0,9 (РИНЦ); 0,7 п.л./50%)
- S.V. Nesterov, V.I. Feldman, G.P. Belov. Peculiarities of Formation and Reaction of Macroradicals in γ -irradiated Ethylene-Acetylene Copolymers // *Polymer Science, Series A*. – 2002. – V. 44, № 9. – pp. 947-953. EDN: LHLNTX (Импакт-фактор 1,1 (SJR); 0,7 п.л./50%)
8. Zakurdaeva O.A., Nesterov S.V., Feldman V.I. / Radiation Chemical Synthesis of Polyethylene Oxide Hydrogel Containing DCH18C6 Crown Ether: A New Approach // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2004. – V. 261, № 2. – pp. 245-248. EDN: KEVOUX (Импакт-фактор 1,6 (SJR); 0,4 п.л./50%).
9. Закурдаева О.А., Нестеров С.В., Фельдман В.И. / Радиолит водных растворов полиэтиленоксида при 77 К // *Химия высоких энергий*. – 2005. – Т. 39, № 4. – С. 243-249. EDN: OPIFRZ (Импакт-фактор 0,270 (РИНЦ); 0,7 п.л./55%).
- Zakurdaeva O.A., Nesterov S.V., Feldman V.I. / Radiolysis of Aqueous Solutions of Poly(ethylene oxide) at 77 K // *High Energy Chemistry*. – 2005. – V. 39, № 4. – pp. 201-206. EDN: LJJLJLN (Импакт-фактор 0,6 (SJR); 0,7 п.л./50%).
10. Закурдаева О.А., Нестеров С.В., Фельдман В.И. / Радикальные продукты γ -радиолиза 12-краун-4 при 77 К // *Химия высоких энергий*. – 2007. – Т. 41, № 2. – С. 95-101. EDN: HZUNDV (Импакт-фактор 0,270 (РИНЦ); 0,7 п.л./70%).

Zakurdaeva O.A., Nesterov S.V., Feldman V.I. / Radical Products of γ -Radiolysis of 12-Crown-4 at 77K // High Energy Chemistry. – 2007. – V. 41, № 2. – pp. 65-70. EDN: LKNQBN (Импакт-фактор 0,6 (SJR); 0,7 п.л./65%).

11. Zakurdaeva O.A., Nesterov S.V., Shmakova N.A., Semenova G.K., Sozontova E.O., Feldman V.I. / Radiation-chemical synthesis of poly(vinyl alcohol) hydrogel containing dicyclohexano-18-crown-6 // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2007. – V. 265, № 1. – pp. 356-361. EDN: LKQOVR (Импакт-фактор 1,3 (SJR); 0,7 п.л./45%).

12. Zakurdaeva O.A., Nesterov S.V., Shmakova N.A., Feldman V.I. / Radiation-chemical synthesis of crown-containing poly(ethylene oxide) hydrogels. Swelling behavior and crown ether retention // Radiation Physics and Chemistry. – 2008. – V. 77, № 1. – pp. 23-28. EDN: LLJHMJ (Импакт-фактор 3,3 (SJR); 0,7 п.л./45%).

13. Zakurdaeva O.A., Nesterov S.V., Feldman V.I. / Radiolysis of aqueous DCH18C6 solutions at 77K // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2009. – V. 279, № 2. – pp. 647-653. EDN: LLUVIX (Импакт-фактор 1,6 (SJR); 0,8 п.л./65%).

14. Zakurdaeva O.A., Nesterov S.V., Feldman V.I. / 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 // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2010. – V. 284, № 3. – pp. 641-645. EDN: MXMKVL (Импакт-фактор 1,6 (SJR); 0,5 п.л./65%).

15. Zakurdaeva O.A., Nesterov S.V., Feldman V.I. / Radiolysis of aqueous solutions of poly(vinyl alcohol) at 77 K // Radiation Physics and Chemistry. – 2010. – V. 79, № 8. – pp. 876-879. EDN: MXKEQJ (Импакт-фактор 3,3 (SJR); 0,65 п.л./55%).

16. Zakurdaeva O.A., Nesterov S.V., Feldman V.I. / Radical intermediates of low temperature radiolysis of di-*tert*-butylcyclohexano-18-crown-6/1-octanol extractant // Radiochimica Acta. – 2013. – V. 101, № 1. – pp. 51-56. EDN: REYFRR (Импакт-фактор 1,7 (SJR); 0,8 п.л./65%).

17. Zakurdaeva O.A., Nesterov S.V., Feldman V.I. / Localization of radiation damages in X-rays irradiated cis-syn-cis-dicyclohexano-18-crown-6 and its inclusion complex with BaCl₂ // Radiation Physics and Chemistry. – 2013. – V. 87. – pp. 40-45. EDN: RFCCLH (Импакт-фактор 3,3 (SJR); 0,9 п.л./65%).

18. Zakurdaeva O.A., Nesterov S.V. / Improved extraction-spectrophotometric method for determination of dicyclohexano-substituted crown ethers in aqueous solutions // Journal of

Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2015. – V. 303, № 3. – pp. 1737-1744. EDN: UFQGDJ (Импакт-фактор 1,6 (SJR); 0,8 п.л./50%).

19. Zakurdaeva O.A., Nesterov S.V., Shmakova N.A., Sokolova N.A., Feldman V.I. / 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 // Radiation Physics and Chemistry. – 2015. – V. 115. – pp. 183–188. EDN: UEZXVV (Импакт-фактор 3,3 (SJR); 0,9 п.л./65%).

20. Zakurdaeva O.A. Nesterov S.V., Feldman V.I. / Stereoisomeric effect in low temperature radiolysis of dicyclohexano-18-crown-6 complexes with BaCl₂ // Radiation Physics and Chemistry. – 2017. – V. 130. – pp. 379–384. EDN: VJMMMF (Импакт-фактор 3,3 (SJR); 0,95 п.л./65%).

21. Zakurdaeva O.A., Nesterov S.V., Sokolova N.A., Dorovatovskii P.V., Zubavichus Y.V., Khrustalev V.N., Asachenko A.F., Chesnokov G.A., Nechaev M.S., Feldman V.I. / 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 // The Journal of Physical Chemistry B. – 2018. – V. 122, №6. – pp. 1992–2000. EDN: XXZOLR (Импакт-фактор 2,9 (SJR); 1,3 п.л./75%).

22. Nesterov S.V., Zakurdaeva O.A., Kurkin T.S., Feldman V.I. / 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 // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2018. – V. 318, № 3. – pp. 1901–1911. EDN: RVRORJ (Импакт-фактор 1,6 (SJR); 1,3 п.л./65%).

23. Nesterov S.V., Zakurdaeva O.A. Sokolova N.A., Feldman V.I. / Conformational insight into radiation-chemical transformations of dicyclohexano-18-crown-6 complexes with alkaline earth metal chlorides: Effect of cation size // Radiation Physics and Chemistry. – 2019. – V. 164. – art. number 108368. EDN: ZMDYVY (Импакт-фактор 3,3 (SJR); 1,2 п.л./60%).

24. Nesterov S.V., Zakurdaeva O.A., Sokolova N.A., Rychkov P.V., Feldman V.I. / Radiation-induced macrocycle cleavage in crown ether complexes with Sr (II) and Y(III) chlorides: A comparative study // Radiation Physics and Chemistry. – 2020. – V. 176. – art. number 109023. EDN: QKYVMV (Импакт-фактор 3,3 (SJR); 1,1 п.л./60%).

25. Нестеров С.В., Закурдаева О.А., Кочеткова М.А., Кучкина И.О. / Радиальные каналы радиационной деструкции макроциклического компонента стронций-селективных

экстрагентов на основе ионных жидкостей // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2020. – № 7. – С. 1329–1335. EDN: EUYYSI (Импакт-фактор 1,035 (РИНЦ); 1,0 п.л./50%).

Nesterov S.V., Zakurdaeva O.A., Kochetkova M.A., Kuchkina I.O. / Radical channels of radiation destruction of macrocyclic component of strontium-selective extractants based on ionic liquids // Russian Chemical Bulletin. – 2020. – V. 69, № 7. – pp. 1329–1335. EDN: UOWUNQ (Импакт-фактор 1,7 (SJR); 1,0 п.л./50%).

26. Nesterov S.V., Zakurdaeva O.A. / Chemical aspects of the radiation stability of macrocyclic extractants designed for ^{90}Sr separation // Mendeleev Communications. – 2021. – V. 31, №. 1. – pp. 119–120. EDN: ZMYIPZ (Импакт-фактор 1,7 (SJR); 0,3 п.л./60%).

27. Nesterov S.V., Zakurdaeva O.A., Sokolova N.A., Rychkov P.V., Feldman V.I. / Evidence for effect of macrocycle symmetry on radiation-induced ring opening in 18-crown-6 complexes with alkali-earth metal halogenides // Radiation Physics and Chemistry. – 2022. – V. 196. – art. number 110135. EDN: CUVZCF (Импакт-фактор 3,3 (SJR); 1,0 п.л./65%).

28. Zakurdaeva O.A., Kuchkina I.O., Kurkin T.S., Nesterov S.V. / 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 // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2023. – V. 148, № 21. – pp. 11641–11651. EDN: WSDBTG (Импакт-фактор 3,1 (SJR); 1,3 п.л./50%).

Прочие публикации

29. Nesterov S.V. Use of Dicyclohexano-Substituted Crown Ethers for Liquid Radioactive Wastes Reprocessing: Present-day Trends // Nuclear Fuels: Manufacturing Processes, Forms and Safety / Eds. A. Lesage, J. Tondreau. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2010. – pp. 65-99. EDN: SLCLDT (2,5 п.л./100%).

30. Nesterov S.V. Dicyclohexanocrown Ethers: From Synthesis To Radiochemical Applications / New York: Nova Science Publishers, Inc., 2011. – 112 p. EDN: XLHNJO (4,3 п.л./100%).

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кашеев В.А. Стратегия фракционирования ВАО от переработки ОЯТ / В.А. Кашеев, М.В. Логунов, А.Ю. Шадрин, А.А. Рыкунова, О.В. Шмидт // Радиоактивные отходы. – 2022. – Т.19, № 2. – С. 6–16.

2. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. – Москва: Наука, 1987. – С. 194.

3. 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.
4. 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.
5. 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. – pp. 3872–3888.
6. 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. – pp. A578–A581.
7. 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. – pp. 2199–2201. – DOI 10.1246/bcsj.52.2199.
8. 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. – pp. 6175–6184.

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 макроциклических комплексов, их 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 к.х.н. Куркину Тихону Сергеевичу за ТГА/ДСК и ИК-спектроскопические измерения, Иванченко Вячеславу Кузьмичу (НИФХИ им. Л.Я. Карпова), к.х.н. Барановой Ирине Александровне и к.х.н. Зезиной Елене Анатольевне (лаборатория Химии Высоких Энергия, МГУ им. М.В. Ломоносова) за проведение облучательных экспериментов, без которых выполнение данной работы было бы невозможно. Огромная благодарность всем соавторам за бесценную помощь.