

N,N,N',N'-四丁基-3-氧-戊二酰胺辐解机理的研究

张晓岚^{1,2} 包伯荣^{1,3} 叶国安⁴ 张先业⁴

¹ (中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

² (上海大学环境与化学工程学院 上海 200072)

³ (上海大学理学院 上海 200444)

⁴ (中国原子能科学研究院放射化学研究所 北京 102413)

摘要 计算了 N,N,N',N'-四丁基-3-氧-戊二酰胺 (N,N,N',N'-tetrabutyl-3-oxa-pentanediamide, TBOPDA) 中各个原子的电荷分布, 根据电荷分布情况讨论了 TBOPDA 中有关化学键的相对稳定性和可能断裂几率, 认为 TBOPDA 中化学键的辐照稳定程度为 C-O<C-H<C-N<C-C。理论推测的结果与相关辐解产物的产额顺序基本一致。

关键词 辐照效应, N,N,N',N'-四丁基-3-氧-戊二酰胺, 电荷分布, 产额

中图分类号 O615.11

N,N,N',N'-四丁基-3-氧-戊二酰胺 (TBOPDA) 是一种新合成的萃取剂, 具有良好的萃取性能, 特别是对三价的镧系元素^[1-3]。在萃取高放废液时, TBOPDA 在 γ 射线作用下发生辐解, 产生各种瞬态活性粒子, 包括激发分子、母质粒子和电子, 受激发分子和母质粒子通过各种断键反应形成次级活性粒子, 次级活性粒子继续反应, 生成各种辐解产物。辐解产物的产生量与相应的化学键断裂有关。 γ 射线所引发的分子断裂是一种非选择性断裂, 但由于分子键的相对稳定性以及产生的中间态稳定性等因素, 不同化学键断裂的几率不同。

通过计算 TBOPDA 中各个原子的电荷分布, 讨论了亲电或亲核中心、化学键稳定性等因素对断裂几率的影响; 通过相关辐解产物产生量的测定和产额计算, 对以上理论分析结果加以验证。

1 材料和方法

1.1 试剂

TBOPDA 由中国原子能研究院提供, 经 IR、MS、¹HNMR 和元素分析, 纯度高于 98%, 使用前未作进一步纯化; 正二丁胺 (Dibutylamine, DBA, (C₄H₉)₂NH: 分析纯), 上海凌峰化学试剂有限公司; N,N-二丁基甲酰胺 (N,N-dibutylformamide, DBFA, HCON (C₄H₉)₂: 分析纯), ACROS 公司; N,N-二丁基乙酰胺 (N,N-dibutylacetamide, DBAA,

CH₃CON (C₄H₉)₂), 本实验室合成, 纯度高于 99%。

1.2 仪器

固相微萃取和气相色谱仪器参见文献[4]。

1.3 实验方法

1.3.1 电荷分布计算 Hyperchem 7.0 分子建模体系应用软件 (Release 7.0 for Windows Molecular Modeling System, Hypercube Inc. 2002), 采用 (MM+) 分子力学程序对 TBOPDA 的构象进行优化, (PM3) 量子力学程序计算电荷分布情况。

1.3.2 辐照实验 用 ⁶⁰Co 源辐照 TBOPDA, 剂量分别为 1、10、50、100、500、1000 kGy, 辐照在常温和空气气氛中进行。

1.3.3 顶空固相微萃取 顶空固相微萃取方法参见文献[4]。

1.3.4 气相色谱分析 取出 SPME 针管后直接插入 GC 进样口, 伸出纤维头, 热脱附样品进行 GC 分析。色谱柱: HP-5 30 m×0.32 mm×0.53 μ m; 程序升温, 起始温度为 40℃, 以 10℃/min 的速率升温至 80℃, 保留 10 min, 再以 6℃/min 的速率升温至 140℃, 恒温保持 6 min, 最后以 20℃/min 的速率升温至 220℃, 恒温保持 6 min; 氮气作为载气, 流速为 1.0 mL/min, 气化室温度为 250℃。进样口温度 250℃。

第一作者: 张晓岚: 女, 1967 年 2 月出生, 1991 年毕业于复旦大学化学系分析化学专业, 副教授

收稿日期: 初稿 2005-04-13, 修回 2005-06-17

2 结果与讨论

2.1 电荷分布计算

分子中的电荷分布是决定化学键稳定性的重要因素之一。采用分子力学程序(MM+)对TBOPDA的构象进行优化,得到TBOPDA最优化的空间结构(见图1)。

从图1上可看到TBOPDA分子并非完全对称,两个羰基和醚键并不处于同一平面;和醚键相连的亚甲基上的两个氢原子,具有不同的空间环境。根据以上优化结构,采用量子力学程序(PM3)计算了不同原子上的电荷分布情况(见图2)。

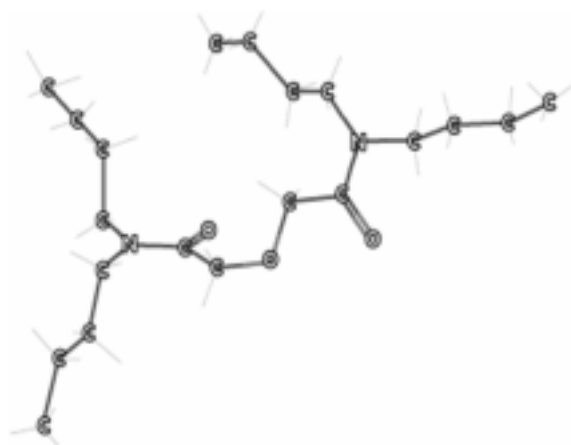


Fig.1 The optimal structure of TBOPDA

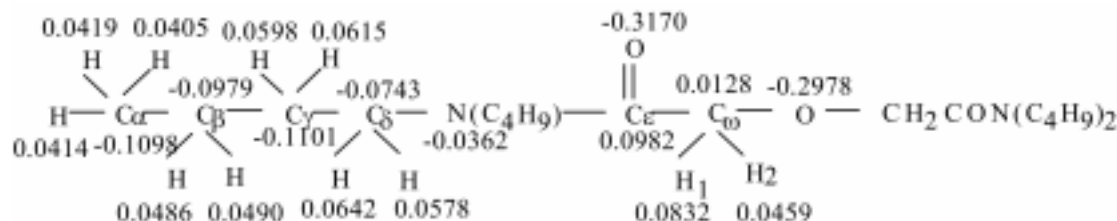


Fig.2 Partial electron in TBOPDA

由图2可见,TBOPDA具有两个亲电中心, C_ϵ 与 H_1 ;两个亲核中心,羰基O和烷基O。它们带有较多的正负电荷,易受电子、自由基等的攻击,发生相应的反应,引起附近化学键的进一步断裂。 C_ω 受到左侧羰基和右侧氧的作用,带有部分正电荷,带电情况不同于其他碳原子,可能具有特殊活性。

2.2 单键稳定性比较

价键两端原子的带电情况、带电类型是影响化学键稳定性的主要因素。对于同种类型的化学键,电荷相差越多,电子云的重叠就越少,越不稳定,键容易断裂;价键两端原子带有相同电荷时,同种电荷之间存在互相排斥作用,化学键的稳定程度会有所下降。

比较TBOPDA各种类型单键的电荷差别,得到表1。

根据电荷差大小,在C-H键中, C_γ -H、 C_ω -H不稳定,比较容易断裂,特别是 C_ω - H_1 键,断裂几率可能更大。在C-C键中,碳原子都带正电,互相之间有排斥, C_ϵ - C_ω 的电荷差最大,化学键最不稳定,可能最容易断裂。在C-N键中N、 C_ϵ 的电荷分布相差比较多, C_ϵ -N不太稳定; C_δ 和N带有相同的负电,也不太稳定,有一定的断裂可能;相对而言, C_ϵ -N的稳定性可能更差些。

Table 1 The difference of partial electron of single-bond

Bond	Difference of partial electron(Δe)	Average of Δe
C-H		
C_α -H	0.151	0.1144
C_β -H	0.1467	
C_γ -H	0.1708	
C_δ -H	0.1353	
C_ω -H ⁽¹⁾	0.0704, 0.0331	
C-C		
C_α - C_β ⁽¹⁾	0.0119	0.0363
C_β - C_γ ⁽¹⁾	0.0122	
C_γ - C_δ ⁽¹⁾	0.0358	
C_ϵ - C_ω ⁽¹⁾	0.0854	
C-N		
C_δ -N ⁽¹⁾	0.0381	0.0863
N- C_ϵ	0.1344	
C-O	C_ω -	0.3106

⁽¹⁾ Both atoms with positive or negative electron charges

以上原则同样适用于不同类型单键之间的稳定性比较。根据它们的平均电荷差,可以初步推测不同化学键的稳定程度。在TBOPDA中化学键的稳定程度可能为 $C-O < C-H < C-N < C-C$ 。由于同种类型单键之间存在较大差别,具体单键稳定性顺序会有所变化。

2.3 活性中间产物的稳定性

分子断裂除了受到键稳定性的影响外,中间态的稳定程度也会对分子断裂产生影响。

TBOPDA 中存在两个酰胺基团, 酰胺基具有 $p-\pi$ 共轭作用, 通过共轭作用, $N-C=O$ 的电子云密度、键长出现平均化, TBOPDA 的分子结构也更稳定。当 TBOPDA 在 γ 射线作用下发生分子断裂时, 如果断裂的位置引起上述共轭体系的破坏, 相应的中间产物稳定性就会降低, 发生辐射效应的几率也会有所下降。因此引起共轭体系破坏的断裂 ($C\epsilon-N$ 的断裂), 几率应比较低。

综合考虑键的稳定性、亲电与亲核中心和产生的中间态稳定性, TBOPDA 中化学键的稳定程度可能为 $C-O < C-H < C-C < C-N$, 但具体单键稳定性顺序会有所变化。在 $C-H$ 中, $C\gamma-H$ 和 $C\omega-H$ 不太稳定, 比较容易断裂; 在 $C-C$ 中, $C\epsilon-C\omega$ 最不稳定, 断裂几率可能最大; 在 $C-N$ 键中, $C\epsilon-N$ 不稳定。

γ 射线引发的分子断裂是一种非选择性断裂。在 γ 射线作用下物质发生初级反应, 产生各种瞬态活性粒子, 包括激发分子、母质粒子和电子, 受激发分子和母质粒子通过各种断键反应形成次级活性粒子, 次级活性粒子继续反应, 生成各种辐解产物。

因此在同样辐照剂量下, 辐解产物的产生量与相应的化学键断裂有一定关系。通过比较辐解产物的分布情况, 可以推算各类化学键的辐照稳定性顺序^[5]。

2.4 液相辐解产物测定

TBOPDA 的主要辐解产物有 H_2 、甲烷、乙烷、丙烷、丁烷等气相物质^[6]和二丁胺、 N,N -二丁基甲酰胺、 N,N -二丁基乙酰胺等液相产物^[4]。液相产物主要通过以下单键断裂得到的:

$C\omega-O$ 断裂得到 DBAA;

$C\epsilon-C\omega$ 断裂得到 DBFA;

$N-C\epsilon$ 断裂得到 DBA, 或 $C\epsilon-C\omega$ 断裂再脱去羧基得到 DBA, 以前者为主。

采用顶空固相微萃取-气相色谱法, 通过标准加入测定了 TBOPDA 辐照样品中二丁胺、 N,N -二丁基甲酰胺和 N,N -二丁基乙酰胺的辐照产生量, 计算了它们的产额 (见图 3 和表 2)。

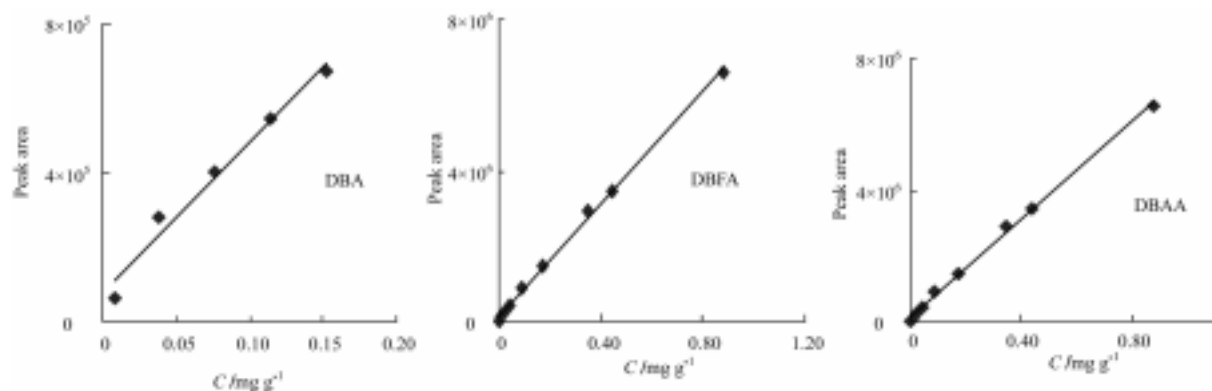


Fig.3 Standard curves of DBA, DBFA and DBAA in water by HS-SPME / GC

Table 2 G value of DBA, DBFA and DBAA

Dose / kGy	DBA		DBFA		DBAA	
	$m / mg g^{-1}$	G	$m / mg g^{-1}$	G	$m / mg g^{-1}$	G
100	0.275	0.20	1.75	1.1	6.50	3.6
500	1.45	0.22	3.05	0.37	49.0	5.4
1000	2.95	0.22	4.10	0.25	60.0	3.4

上述产额依次为, $G(DBAA) > G(DBFA) > G(DBA)$, 这表明, TBOPDA 中化学键的辐照稳定顺序为: $C-O < C\epsilon-C\omega < N-C\epsilon$ 。这和 2.3 中推测的单键稳定顺序基本一致。

3 结论

(1) 对同种类型的化学键来说, 价键两端原子上的电荷相差越多, 化学键的稳定性就越差。如果

价键两端的原子带有相同电荷, 也会影响化学键的稳定性。

(2) 有机物的辐射断裂效应与原子、化学键和中间产物的性质有关。亲电与亲核中心附近的化学键容易断裂; 化学键不稳定的, 容易断裂; 产生的中间态越稳定, 该类断裂越容易发生。

(3) 综合考虑键的稳定性、亲电与亲核中心和产生的中间态稳定性, TBOPDA 中化学键的稳定性

顺序为 C-O<C-H<C-C<C-N, 但具体单键稳定性顺序会有所变化。这和 TBOPDA 液相产物产额顺序基本一致。

参考文献

- 1 叶国安, 何建玉, 姜永青, 等. 核化学与放射化学, 2000, 22(2): 65-72
YE Guoan, HE Jianyu, JIANG Yongqing, *et al.* J Nucl Radiochen, 2000, 22(2): 65-72
- 2 叶国安, 罗方祥, 姜永青, 等. 原子能科学技术, 2000, 34(6): 528-533
YE Guoan, LUO Fangxiang, JIANG Yongqing, *et al.* Atom Energy Sci Technol, 2000, 34(6): 528-533
- 3 张荣锁, 陈文浚, 黄忠良, 等. 核化学与放射化学, 2001, 23(2): 87-91
ZHANG Rongsuo, CHEN Wenjun, HUANG Zhongliang, *et al.* J Nucl Radiochen, 2001, 23(2): 87-91
- 4 张晓岚, 包伯荣, 叶国安, 等. 辐射研究与辐射工艺学报, 2005, 23(5): 282-286
ZHANG Xiaolan, BAO Borong, YE Guoan, *et al.* J Radiat Res Radiat Process, 2005, 23(5): 282-286
- 5 盛怀禹, 何永海, 王执中, 等. 辐射研究与辐射工艺学报, 1989, 7(2): 42-50
SHENG Huaiyu, HE Yonghai, WANG Zhizhong, *et al.* J Radiat Res Radiat Process, 1989, 7(2): 42-50
- 6 遑迎冬, 何永克. 辐射研究与辐射工艺学报, 2002, 20(3): 183-186
LU Yingdong, HE Yongke. J Radiat Res Radiat Process, 2002, 20(3): 183-186

Radiolysis mechanisms of N,N,N',N'-tetrabutyl-3-oxa-pentanediamide

ZHANG Xiaolan^{1,2} BAO Borong^{1,3} YE Guoan⁴ ZHANG Xianye⁴

¹(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

²(School of Environment and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072)

³(School of Science, Shanghai University, Shanghai 200444)

⁴(Radiochemistry Department, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413)

ABSTRACT The partial electron of atoms in N,N,N',N'-tetrabutyl-3-oxa-pentanediamide (TBOPDA) was calculated with MM+ codes. The stability and cleavability of different single-bonds were discussed, with the radiation stability being C-O < C-H < C-N < C-C. The calculation results were confirmed experimentally by G values of radiolysis products of TBOPDA samples, which were measured by solid phase micro-extraction and gas chromatography.

KEYWORDS Radiation, N,N,N',N'-tertbutyl-3-oxa-pentanediamide, Partial electron of atom, G value

CLC O615.11