

**ГОРЯЧИЙ СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ,
МЕЧЕННЫХ РАДИОАКТИВНЫМ УГЛЕРОДОМ****Ан. Н. Несмеянов и Л. П. Фирсова****ОГЛАВЛЕНИЕ**

1. Методы синтеза меченых соединений	1453
а. Простой химический синтез	1453
б. Синтез при помощи изотопного обмена	1453
в. Радиационный синтез	1460
г. Синтез при помощи ускоренных ионов	1460
д. Синтез в электрическом разряде	1460
е. «Горячий синтез»	1460
2. Механизм реакций горячих атомов	1461
а. Энергия и заряд атомов отдачи радиоактивного углерода	1464
б. Взаимодействие атомов отдачи радиоактивного углерода с веществом	1465
в. Факторы, влияющие на выходы меченых продуктов	1470

1. МЕТОДЫ СИНТЕЗА МЕЧЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Вопросам исследования физико-химических методов синтеза меченых соединений наряду с прямым химическим синтезом и биосинтезом в последние годы начали уделять большое внимание. В последнее время стали развиваться: метод изотопного обмена, обменный синтез в условиях облучения и самослучения, радиационный синтез, синтез в газовом разряде, синтез при помощи ускоренных ионов и горячий синтез. Горячий синтез в настоящее время наиболее хорошо исследован и, по нашему мнению, перспективен для ряда случаев.

а. Простой химический синтез

Простым химическим синтезом можно получить подавляющее большинство необходимых науке и технике меченых соединений. Исключения составляют лишь некоторые природные соединения. Однако химический синтез сложных меченых веществ трудоемок, а выход продуктов часто низок. Эти обстоятельства связаны с тем, что в ядерном реакторе в качестве исходных веществ в случае углерода получают карбонаты, а в случае водорода — элементарный тритий или вода. Методам прямого химического синтеза посвящено много работ^{1, 2, 3}.

б. Синтез при помощи изотопного обмена

Синтез при помощи изотопного обмена может осуществляться для химически подвижных атомов — галоидных атомов органических производных, водорода, металлов в солях и окислах, аддендов комплексных соединений и т. п. Если в молекуле, подлежащей пометке, содержится ряд одинаковых атомов в одинаковом положении, то происходит пометка всех одновременно. Если связи не одинаковы, то степень вхождения радиоактивных атомов в процессе обмена для каждого положения своя и удельная активность соединения по разным связям не одинакова. В ряде случаев изотопный обмен может инициироваться облучением или самооблучением. Так, при контакте различных веществ с газообразным тритием происходит обмен водорода на тритий³⁻¹³. Изучен обмен метана, этана, толуола, 3,5-динитробензамида, витамина В₁₂, 1,2-диамино-

ТАБЛИЦА 1

Продукты реакций атомов отдачи углерода

Облучаемая система	Радиоактивные продукты	Активность продуктов реакций		Ссылки на литературу
		%	мк/г	
Бутан + 2-метилпирозин	<i>n</i> -Бутан	3,0	—	44
	<i>n</i> -Пентан	5,0	—	
	<i>i</i> -Пентан	5,0	—	
<i>n</i> -Пентан + 2-метилпирозин	<i>n</i> -Пентан	2,8	0,04	45
	<i>n</i> -Гексан	6,5	0,09	
	2-Метилпентан	4,3	0,03	
	3-Метилпентан	2,1	0,03	
<i>n</i> -Пентан + анилин	Легкие газы	12	—	46
	<i>n</i> -Пентан	25	—	
	<i>i</i> -Пентан	1	—	
	<i>n</i> -Гексан	12	—	
	Изомеры гексана	6	—	
<i>n</i> -Пентан + анилин или пропиламин	Легкие газы	2,1	—	47
	Бутан	5,7	—	
	Нео-пентан	2,4	—	
	<i>i</i> -Пентан	3,6	—	
	<i>n</i> -Пентан	2,1	—	
	2,2-Диметилбутан	0,1	—	
	2,3-Диметилбутан	0,2	—	
	2-Метилпентан	4,5	—	
	3-Метилпентан	8,3	—	
	<i>n</i> -Гексан	12,2	—	
Метанол + анилин	Метан	34,3	—	48
	Метанол	15,9	—	
	Этанол	8,4	—	
	<i>n</i> -Пропанол	9,1	—	
	<i>n</i> -Бутанол	6,2	—	
	Изоамиловый спирт	4,9	—	
	Высшие спирты	11,3	—	
	Анилин	9,9	—	
Гидрофторид метиламина	Легкие газы	18,5	—	48
	<i>n</i> -Амиламин	10,0	—	
	<i>n</i> -Гексиламин	1,8	—	
	3-Изопропиламин—пропиламин	4,0	—	
	Трибутиламин	21,7	—	
	Этиламин	16,0	—	
	<i>n</i> -Пропиламин	10,0	—	
Этиламин	Метан	6,8	—	48
	Этиламин	21,5	—	
	<i>n</i> -Пропиламин	10,9	—	
	<i>n</i> -Бутиламин	12,1	—	
	Ди- <i>n</i> -пропиламин	10,5	—	
	Трет.-октиламин	8,2	—	
	3-Изопропиламин—пропиламин	10,1	—	
	Трибутиламин	14,0	—	
	Ди-2-этилгексиламин	5,5	—	
	<i>n</i> -Метилдифениламин	0,4	—	

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

Облучаемая система	Радиоактивные продукты	Активность продуктов реакций		Ссылки на литературу
		%	мк/г.	
Гидрофторид этиламина	Легкие газы Этиламин <i>n</i> -Пропиламин <i>n</i> -Бутиламин Ди- <i>n</i> -пропиламин <i>n</i> -Гексиламин Трет.-октиламин 3-Изопропиламин—пропиламин Трибутиламин Ди-этиламин Метилдифениламин	2,1 16,1 14,7 7,8 5,0 3,1 3,5 9,8 9,8 9,0 14,8	—	48
Ацетамид	Уксусная кислота Пропионовая кислота Ацетон	6,44 6,52 0,13	0,215 2,180 0,068	49, 50
Оксалат гидразина	Оксид углерода Углекислый газ Щавелевая кислота Муравьиная кислота Метиламин Формальдегид	3,2 5,0 10,4 12,5 10,7 5,7	—	51
Аланин	Аланин	0,2	0,06	38
1,1-Диметилциклопентан + 2-метилпирразин	1,1-Диметилциклопентан	0,1	—	38
<i>Транс</i> -1,2-диметилциклопентан + 2-метилпирразин	<i>Транс</i> -1,2-диметилциклопентан	0,3	—	38
<i>Транс</i> -1,3-диметилциклопентан + 2-метилпирразин	<i>Транс</i> -1,3-диметилциклопентан	0,4	—	38
Бензол + анилин	Метан Бензол Толуол Дифенилметан Трифенилметан Полимеры	1,5 2,5 1,7 3,2 2,0 12,2	—	48
Бензол + 2-метилпирразин	Бензол Толуол	2,5 1,9	0,065 0,17	50
Бензол клатрат	Оксид углерода Углекислый газ Щавелевая кислота Бензол Синильная кислота	0,2 0,4 6,7 4,0 2,5	—	52
Бензол клатрат	Бензол	1,4	0,63	53
Бензол + алифатические амины	Бензол Толуол	2,6 2,25—3,3	— —	54

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

Облучаемая система	Радиоактивные продукты	Активность продуктов реакций		Ссылки на литературу
		%	мк/г	
Толуол + 2-метил-пиразин	Толуол	3,30	0,13	38
	o-Ксилол	0,96	0,27	
	m-Ксилол	1,35	2,22	
	p-Ксилол	0,46	0,13	
	Этилбензол	0,85	0,12	
Толуол + 2-метил-пиразин	Толуол	1,6	0,1	44
	o-Ксилол	0,33	0,04	
	m-Ксилол	0,37	0,02	
	p-Ксилол	0,16	0,04	
	Этилбензол	0,50	0,06	
Анилин	Метан	1,5	—	48
	Анилин	3,0	—	
	Бензол	0,1	—	
	Толуол	0,7	—	
	Толуидин (o, p, m)	3,2	—	
	Бензиламин	0,8	—	
	Метиланилин	2,0	—	
	Метилбензидин (o)	2,6	—	
	o, m, p-Метилдифениламин	1,6	—	
Анилин	Анилин	2,8	0,10	55
	Бензол	0,35	0,03	
	Толуол	0,074	0,006	
Оксалат метиланилина	Метиланилин	11,8		56, 57
	Щавелевая к-та	3,3		
Оксалат анилина	Анилин	8,0		56, 57
	Щавелевая к-та	2,7		
Аниlid изокапроновой к-ты	Изокапроновая к-та	1,0		38
	Анилин	2,0		
Фенилаланин	Фенилаланин	2,8		58
	Аспарагиновая к-та	4,7		
	Глутаминовая к-та	2,9		
	Серин	1,0		
	Лизин	1,4		
	α-Аминомасляная к-та	1,2		
	α-Аминовалериановая к-та	2,0		
	Муравьиная к-та	4,2		
	Пропионовая к-та	1,8		
	Малоновая к-та	2,9		
	Янтарная к-та	1,4		
	Глутаровая к-та	3,6		
	Фенилпропиановая к-та	3,7		
Бензамид	Бензамид	4,1		60
	Ацетофенон	0,7		
	Бензойная к-та	3,8		
Бензаниlid	Бензаниlid	1,5		60
	Бензойная к-та	0,4		
	Анилин	0,9		
	Дибензил	0,9		
	Щавелевая к-та	0,7		
	Синильная к-та	2,6		
	Окись углерода	11,7		
	Двуокись углерода	5,0		
Стильбен + азобензол	Стильбен	1,3	0,65	61

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

Облучаемая система	Радиоактивные продукты	Активность продуктов реакций		Ссылки на литературу
		%	мк/г	
Азобензол	Азобензол	2,3	0,65	55
Нафталин + оксалат гидразина	Нафталин	0,0	—	55
Антрацен + аммиак (ж)	Антрацен	0,009	0,01	55
1-Бутил-5-аминотетразол	1-Бутил-5-аминотетразол	14,4	—	61
1-Децил-5-аминотетразол	1-Децил-5-аминотетразол	1,6	—	61
1-Этил-5-аминотетразол	1-Этил-5-аминотетразол	5,5	—	61
1-Гексил-5-аминотетразол	1-Гексил-5-аминотетразол	7,7	—	61
1-Фенил-5-аминотетразол	1-Фенил-5-аминотетразол	1,0	—	61
Пиридин	Пиридин	0,5	—	62
Метилпиридин	4-Метилпиридин Толуол	1,7 0,26	—	39
Оксалат пиридина	Пиридин	2,6	—	56
	Бензол	7,6	—	57
	Фенол	5,4	—	63
	Щавелевая к-та	1,7	—	
Этилпиридин	Этилпиридин	1,0	—	38, 64
Никотинат аммония	Никотиновая к-та	4,1	—	65
	Бензойная к-та	1,5		
	Пропионовая к-та	2,3		
	Валериановая к-та	1,5		
	Малоновая к-та	16,3		
	Глутаровая к-та	3,2		
Никотинамид	Никотинамид	3,4	0,03	38
	Бензойная к-та	0,4	1,81	
Гидразин никотиновой к-ты	Бензойная к-та	—	0,43	38
Оксалат хинолина	Хинолин	1,6	—	56, 66
	Нафталин	8,4		
	α -Нафтол	2,2		
	Щавелевая к-та	7,1		
	Двуокись углерода	0,01		
	Оксид углерода	0,02		
Хинолин	Изохинолин	0	—	67
	Хинолин	5,0		
	Нафталин	0,15		
	α -Нафтол	0		
	Щавелевая к-та	0		
Изохинолин	Изохинолин	8,0	—	67
	Нафталин	0,15		
Оксалат хинолина	Хинолин	10,0	—	67
	Нафталин	0,2		
	α -Нафтол	0,2		
	Щавелевая к-та	0,37		

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

Облучаемая система	Радиоактивные продукты	Активность продуктов реакций		Ссылки на литературу
		%	мк/г	
Оксалат изохинолина	Изохинолин Щавелевая к-та	10,0 1,5	—	56, 57
5,6-Бензакридин	5,6-Бензакридин 5,6-Бензантрацен	4,0 0,2	—	68, 69
Акридин	Акридин Антрацен	3,5 0,2	0,22 0,32	38, 70
Резерпин + аминотетразол	Резерпин	—	0,16	71

ТАБЛИЦА 2

Распределение активности в молекулах, меченных C^{14}

Облучаемое вещество	Предполагаемый основной механизм образования меченого вещества	Продукты	% активности в данном положении		Удельная активн. мк/г	Ссылки на литературу
			теоретич.	эксперим.		
Ацетамид $CH_3CO \cdot NH_2$	Упруг. соудар, замещ. C^{12}	Уксусная кислота $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ COOH \end{array}$	50	38	0,536	49
			50	62	0,840	50
Аланин $CH_3-CH(NH_2)COOH$	То же	Аланин $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH(NH_2) \\ \\ COOH \end{array}$	33,3	14	—	36
			33,3	7	—	
			33,3	79	—	
Бензол C_6H_6	» »	Бензол C_6H_6	100	100	0,068	50
Толуол $C_2H_5-CH_3$	» »	Толуол $\begin{array}{c} C_6H_5 \\ \\ CH_3 \end{array}$	85,7	89	—	38
			14,3	11	—	
Бензамид $C_6H_5-CO-NH_2$	» »	Бензойная кислота $\begin{array}{c} C_6H_5 \\ \\ COOH \end{array}$	85,7	87,2	—	38
			14,3	12,8	—	
Транс-стильбен $C_6H_5-CH=CH-C_6H_5+$ +азобензол	» »	Транс-стильбен $\begin{array}{c} C_6H_5 \\ \\ CH \\ \\ CH \\ \\ C_6H_5 \end{array}$	42,9	37,5	—	39
			7,1	12,5	—	
			7,1	12,5	—	
			42,9	37,5	—	
Ацетамид $CH_3-CO-NH_2$	Упругое соударение Замещение N^{14}	Ацетон $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CO \\ \\ CH_3 \end{array}$	50	40	—	49, 50
			0	20	—	
			50	40	—	

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

Облучаемое вещество	Предполагаемый основной механизм образования меченого вещества	Продукты	% активности в данном положении		Удельная активн. $\mu\text{к/г}$	Ссылки на литературу
			теоретич.	эксперим.		
Анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_2$	Упругое соударение Замещение N^{14}	Толуол $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0 100	14 86	— —	48
Азобензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{—N=N—C}_6\text{H}_5$	То же	Бензольанил $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	0 100 0 0	15 85 0 0	— — — —	61
Метанол $\text{CH}_3\text{—OH}$	Неупругое замещение H	Этанол $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	100 0	95 5	— —	39
Пентан $\text{CH}_3\text{—(CH}_2)_3\text{—CH}_3$	То же	Гексан $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2)_4 \end{array}$ 3-Метилпентан $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \text{ CH}_3 \text{ CH}_3 \end{array}$	100 0 0 100	97 3 3 97	— — — —	39
Ацетамид $\text{CH}_3\text{—CO—NH}_2$	» »	Пропионовая кислота $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	100 0 0	52 24 24	3,30 1,44 1,49	49, 50
Бензол C_6H_6	Неупругое замещение H	Толуол $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0 100	12 88	0,024 1,01	50
Бензол C_6H_6	То же	Толуол $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0 100	16 84	— —	19
Толуол $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_3$	» »	Ксилол $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ (\text{CH}_3)_2 \end{array}$ Этилбензол $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0 100 0 0 100	15 85 7 13 80	— — — — —	38
Метанол $\text{CH}_3\text{—OH}$	Тепловое замещение H на фрагмент, содержащий два атома углерода	л-Пропанол $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	50 50 0	43 55 2	— — —	39

4,5-диметилбензола, тринитронафтойной кислоты, 4-оксифталида, 2,4-диоксиацетофенона, α -метилглутаминовой кислоты, 2-диоксирибозофосфата, диамида имидазолдикарбоновой кислоты, либерелловой кислоты.

В процессе обмена в результате распада трития в молекуле T_2 происходит образование и ряда других меченых по тритию продуктов более сложного и более простого состава. Например, из метана в присутствии T_2 образуются молекулы углеводородов, содержащие тритий, с числом углеродных атомов от 1 до 6⁴. Метод введения трития в молекулы органических веществ при их контакте с T_2 получил наименование метода Вильцбаха⁵.

в. Радиационный синтез

При радиоллизе химических соединений, особенно органических, образуются радикалы, при взаимодействии которых получается смесь продуктов. Если радиолизу подвергнуть смесь веществ, в состав которой входят и вещества с радиоактивными изотопами, то получается смесь меченых соединений, среди которых присутствуют исходные, более простые, более сложные молекулы и молекулы того же состава, но иного строения⁴.

Радиационный синтез может идти как под действием внешнего облучения⁴, так и под влиянием самооблучения, если вещество — донор радиоактивных атомов, имеет высокую удельную активность^{3-5, 10}. Радиационно-химический синтез приводит к сложной смеси меченых соединений, что имеет свои положительные и отрицательные стороны. Это усложняет выделение полученных меченых веществ, но в то же время дает возможность получать радиационным синтезом ряд соединений. В этом методе трудно предсказать внутримолекулярное распределение радиоактивного изотопа.

г. Синтез при помощи ускоренных ионов

В ряде работ¹³⁻¹⁹ было показано, что при помощи ускоренных ионов, содержащих радиоактивные атомы, можно синтезировать меченые соединения, например, метить углерод в органических соединениях. Здесь трудно ожидать получения специфической метки в определенном положении или одинакового распределения радиоактивных атомов внутри молекулы. Удельная активность материнского вещества при токе порядка 100 μA , составляет доли микрокури на грамм. Она получается даже ниже удельной активности соответствующих соединений, образующихся в горячем синтезе. Продукты реакций ускоренных ионов качественно сходны с продуктами реакций горячих атомов.

д. Синтез в электрическом разряде

Электрический разряд, проходящий в парах органических веществ, порождает ионы и радикалы, в результате взаимодействия которых образуются новые вещества. Если электрический разряд проходит в парах радиоактивного вещества или в смеси веществ, то можно ожидать образования смеси меченых соединений²⁰⁻²³. Этот способ имеет те же преимущества и недостатки, что и радиационный синтез.

е. «Горячий синтез»*

Под «горячим» синтезом понимается синтез, происходящий в результате взаимодействия радиоактивных атомов отдачи, получающихся при ядерных реакциях или в результате радиоактивного распада, с окру-

* В дальнейшем термин «горячий» синтез, а также термины «горячая» реакция, «надепловая» реакция будут употребляться без кавычек.

жающими молекулами. В результате такого взаимодействия образуются меченые молекулы вещества, в среде которого порождается атом отдачи, более сложные соединения — продукты присоединения или конденсации, и более простые соединения — продукты разложения исходного вещества. Горячий синтез привлекателен простотой проведения. В нем получение радиоактивного изотопа и введение его в молекулы происходят за один прием, следовательно в некоторых случаях этот метод может оказаться более выгодным, чем другие методы. При этом образуется сложная смесь меченых продуктов, которая требует рациональных и быстрых методов разделения. К таковым следует отнести в первую очередь хроматографию, затем ректификацию и химическое разделение при помощи носителей.

2. МЕХАНИЗМ ГОРЯЧИХ АТОМОВ

Взаимодействие атомов отдачи с окружающими молекулами можно рассматривать как трехступенчатый процесс.

На первой стадии происходит замедление атомов отдачи за счет соударений с окружающими атомами и молекулами без вхождения атомов отдачи в химические соединения. В этой стадии атом отдачи производит ионизацию атомов, их электронное возбуждение, смещение атомов из узлов кристаллических решеток и т. д. В зависимости от энергии отдачи преобладает тот или иной эффект. При высоких энергиях отдачи наиболее вероятно электронное возбуждение. При торможении атомов отдачи все большее значение приобретают упругие столкновения, несущественными становятся потери энергии на электронное возбуждение.

Переход к упругим соударениям происходит в процессе торможения атомов отдачи постепенно. Приближенный расчет по уравнению $E = M/8m \cdot I$ (M — масса движущегося атома, m — масса электрона, I — энергия возбуждения электрона) показывает, что процессы ионизации среды, например атомами отдачи углерода, прекращаются при энергиях порядка 15–20 keV.

Упругие столкновения могут идти в области резерфордовского рассеяния или по типу бильярдных шаров. В первом случае передача энергии осуществляется небольшими порциями, вследствие этого свободный пробег атома отдачи велик и достигает для C^{14} 10–100 Å.

Критическую энергию, ниже которой осуществляются соударения по типу бильярдных шаров, можно определить по уравнению:

$$E_{кр} = 13,6 \frac{2(M_1 + M_2)}{M_2} Z_1 Z_2 \sqrt{Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}},$$

где M_1 и M_2 — массы соударяющихся атомов; Z_1 и Z_2 — их заряды ядер.

Для углерода $E_{кр} = 6$ keV. Выше этой энергии происходит резерфордовское рассеяние.

Вторая стадия заключается в таком взаимодействии атомов отдачи с молекулами среды, в результате которого образуется молекула (обычно возбужденная) или промежуточный возбужденный комплекс, включающий атом отдачи.

В зависимости от степени охлаждения атома отдачи взаимодействие протекает в области так называемых горячих, надтепловых или тепловых реакций. Горячие реакции начинаются уже в области твердо-шаровых соударений, для которых равновероятна любая передача энергии от 0 до некоторой максимальной величины атому среды от атома отдачи.

При падении энергии до 100—200 eV атом отдачи теряет всю оставшуюся энергию за несколько последних столкновений. Для атома отдачи C^{14} в углеводородной среде число таких столкновений оценивается в 5—6.

Согласно вышеописанной модели торможения Зейтца — Кёлера^{24—27} атом отдачи C^{14} на расстоянии в несколько сотен ангстрем от места рождения образует горячую зону, в которой за счет рассеяния энергии в 100—200 eV поднимается температура до $10^5 K$. Величина передаваемой здесь порции энергии и температура этой области зависят от соотношения атомных весов атома отдачи и атомов окружающей среды. Объем горячей зоны и время ее существования определяются не только энергией, но и различными свойствами среды, в частности, ее агрегатным состоянием, теплопроводностью и т. д.

Время существования зоны с такой температурой не превышает 10^{-10} — 10^{-11} сек. В течение этого короткого периода времени в центре горячей зоны, охватывающей в случае углерода всего лишь несколько атомов или ионов, возможно возникновение беспорядка, свойственного жидкости, в результате которого к атому отдачи могут приблизиться любые фрагменты, входящие в эту область. В отличие от описанной выше модели механизм торможения, предложенный Либби, не учитывает резерфордовского рассеяния при высоких энергиях и предполагает для атомов отдачи только твердо-шаровые столкновения^{28, 29}. Согласно модели Либби атомы отдачи передают большую часть своей энергии в объеме одной или нескольких ячеек за счет твердо-шаровых соударений с атомами стенок ячеек. Так, для передачи атомом C^{14} энергии от 40 000 до 25 eV требуется в углеводородной среде 5—10 столкновений, в результате образуется горячая зона с температурой порядка $10^7 K$ и временем существования $\sim 10^{-5}$ сек., охватывающая несколько сот атомов или ионов, при этом твердое вещество в объеме зоны плавится и перемешивается, так что к атому отдачи могут приблизиться и весьма удаленные от него фрагменты; так как теория Либби предполагает передачу большей части энергии в зоне стабилизации атома отдачи, то изменение начальной энергии отдачи должно сказываться на радиохимических выходах продуктов. Однако опыты, проведенные с атомами отдачи C^{14} с $E = 40$ keV и C^{11} с $E = 1000$ keV, показали отсутствие указанного эффекта, как и можно было ожидать, согласно модели Зейтца — Кёлера для энергий отдачи, превышающих энергетический предел твердо-шарового рассеяния и ту порцию энергии, которая может быть передана в горячей области (100—200 eV для углерода). На ограниченность модели Либби указывают и другие экспериментальные данные, пределы ее применимости определяются тем энергетическим интервалом, в котором несущественную роль играют резерфордовские соударения. При низких первоначальных энергиях отдачи, когда можно не учитывать резерфордовское рассеяние, модель Либби согласуется с теоретическими положениями Зейтца — Кёлера.

Для описания механизма образования первичных меченых соединений при энергии атомов отдачи углерода выше 25—50 eV применима гипотеза столкновений по типу бильiardных шаров. При соударениях этого типа для атомов отдачи C^{11} и C^{14} , имеющих достаточную кинетическую энергию, возможно упругое замещение в молекулах среды атомов азота, углерода (C^{12}) и других, близких по массе. Исходя из принципов Капрона и Ошима³⁰ было показано, что подобное замещение становится возможным только, когда $E_0 > 2r$ и $r < 1/2$, где E_0 — энергия атома отдачи до столкновения, $r = \left(\frac{M - m}{M + m} \right)^2$ — минимальная часть энергии, которая может остаться у атома отдачи с массой M после столкновения с атомом массы m . Следовательно, замещение воз-

можно, если $m/M=0,17$, т. е. атомы изотопов C^{11} и C^{14} могут замещать атомы углерода, азота и т. д. и не могут замещать по механизму упругих соударений, например, атомы водорода. Вопрос о соотношении масс, как и вопрос о распределении по углам соударений относится к «энергетическому» аспекту рассмотрения твердо-шаровых столкновений. Соотношение масс определяет вероятность полной передачи энергии в зависимости от масс соударяющихся атомов, кроме этих факторов для расчета выхода продуктов упругого замещения необходимо учитывать частоту столкновений, которая является функцией числа замещаемых атомов, точнее их концентрации, размеров и стерических факторов. Экспериментально было доказано, что радиохимические выходы и удельные активности продуктов замещения действительно зависят не только от соотношения масс атомов отдачи и замещенных атомов, но и от соотношения числа этих атомов в среде.

В случае образования вещества по механизму упругих соударений молекула продукта реакции получается соединением атома отдачи, потерявшего всю (предельный случай) или значительную часть энергии с радикалом. Таким образом получается меченая материнская молекула, являющаяся продуктом замещения других атомов на атом отдачи. Только в предельном случае нулевой энергии атома отдачи после соударения образуется невозбужденная молекула, во всех остальных случаях получается молекула с избыточной, по отношению к средней, энергией. Возбуждение может не распространяться на всю молекулу, а до ее распада локализоваться в какой-либо ее части.

Если атом отдачи в первой стадии охладился до более низких энергий (ниже 25—50 eV), то он может прореагировать с окружающими молекулами по механизму неупругих соударений — по так называемым надтепловым реакциям^{31, 32}. При этом происходит передача энергии молекуле в целом и в результате ее возбуждения образуется промежуточный комплекс с избыточной энергией или возбужденная молекула.

Энергия возбуждения определяется первоначальной энергией соударяющегося с молекулой атома отдачи и долей передаваемой на возбуждение энергии. Последняя, как показано работами Маги^{33, 34}, является в частности функцией соотношения масс атома отдачи, бомбардируемого фрагмента молекулы и всей молекулы.

Если на первой стадии соударения приводят к охлаждению атомов отдачи до энергий ниже энергии связи атомов в молекуле, то такие атомы, вступая далее в химические тепловые реакции, только в предельном случае образуют невозбужденные молекулы. В большинстве случаев образуется возбужденная молекула, содержащая атом отдачи.

Третья стадия заключается в стабилизации возбужденной молекулы или распаде промежуточного комплекса. Возбужденные молекулы, образовавшиеся в результате горячих и надтепловых процессов в большинстве случаев будут стабилизироваться путем рассеяния энергии среди окружающих молекул или за счет светового излучения. Такой процесс приводит к образованию простых продуктов замещения атомом отдачи. Однако могут происходить и реакции неглубокого преобразования, например изомеризации. В случае образования промежуточного комплекса по надтепловому механизму энергия возбуждения велика и переход в нормальное, невозбужденное состояние происходит путем глубокого преобразования исходной молекулы, ее распада, соединения с другими молекулами, разрыва или образования двойных связей между углеродными атомами и т. п. Очевидно, что образование меченых молекул в надтепловой области идет через последовательные стадии деструкции молекул и рекомбинации осколков с атомами отдачи в реакционной ячейке.

Если распад возбужденной молекулы происходит так быстро, что возбуждение не успевает распространиться по всей молекуле, то результатом такого процесса является образование продукта простого замещения атома или группы атомов на атом отдачи.

Для простейших молекул показано, что более сложные соединения практически целиком получаются за счет тепловых реакций и подавляются ингибиторами радикалов^{35, 36}.

В экспериментальных работах по определению состава продуктов реакции атомов отдачи отображается конечный результат всех трех стадий. До настоящего времени было мало работ, в которых сделаны попытки найти продукты реакций атома отдачи на второй стадии или механизм преобразования промежуточных соединений на третьей стадии. Исключение составляют работы Вольфа³⁷⁻³⁹, в которых полученные результаты трактуются с позиции образования промежуточного комплекса.

Поведение атома отдачи на первой стадии и доля их, реагирующая в области горячих, надтепловых и тепловых реакций зависит от первоначальной энергии атома отдачи и характера окружающей среды — массы атомов среды и строения ее молекул. Определяющими факторами второй стадии являются вероятность образования промежуточного комплекса того или иного состава и строения и степени возбуждения молекулы или комплекса. На третьей ступени существенным является вопрос о конкуренции ряда способов снятия энергии возбуждения и вероятность протекания ряда химических реакций, приводящих к химически стабильным молекулам. Радиационная устойчивость соединений при этом играет немаловажную роль.

а. Энергия и заряд атомов отдачи радиоактивного углерода

Для получения меченых по C^{14} соединений облучению нейтронами подвергают азотсодержащие вещества или их смеси с другими соединениями. Для получения соединений с радиоактивным изотопом C^{11} могут быть использованы атомы отдачи, возникающие в результате ядерных реакций: $C^{12} (n, 2n) C^{11}$ и $C^{12} (\gamma, n) C^{11}$. Тепловой эффект образования C^{14} из азота по реакции $N^{14} (n, p) C^{14}$ равен 0,6 MeV, для реакции образования C^{11} при нейтронном облучении $Q=7,15$ MeV. Отсюда энергии отдачи атомов C^{14} и C^{11} равны соответственно $1/15 Q=0,04$ и $2/13 Q=1,1$ MeV; аналогичный расчет для реакции $C^{12} (\gamma, n) C^{11}$ дает величину порядка 0,5 MeV⁴⁰⁻⁴³.

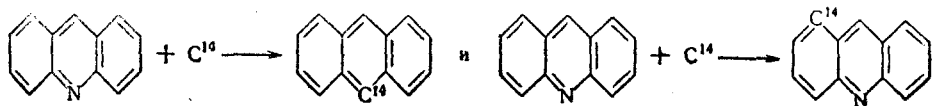
Столь высокая энергия отдачи атомов C^{14} и C^{11} приводит к полному разрыву их связей с материнскими молекулами и образованию горячих атомов углерода, имеющих большую кинетическую энергию. В случае C^{14} скорость атома отдачи соответствует скорости электронов с энергией 1,56 eV, скорость атомов отдачи C^{11} — значительно выше. При таких энергиях и скоростях фрагменты отдачи углерода должны терять те орбитальные электроны, скорости которых меньше скоростей, соответствующих кинетическим энергиям и скоростям фрагментов³. Наружные электроны срываются электростатическими полями атомов, встречающихся на пути фрагмента отдачи. За счет этих процессов срыва наружных электронов с первоначально образовавшихся в момент отрыва от материнской молекулы четырех заряженных ионов C^{14} фрагменты отдачи нейтрализуются уже после нескольких первых соударений. При охлаждении атома отдачи он снова может приобретать дополнительные электроны, заряжаясь отрицательно, если в окружающей среде присутствуют ионы с отрицательным сродством к электрону. Для атомов отдачи углерода энергии, при которых нейтральный фрагмент может приобретать электроны, имеют величину порядка 30 keV.

6. Взаимодействие атомов отдачи радиоактивного углерода с веществом

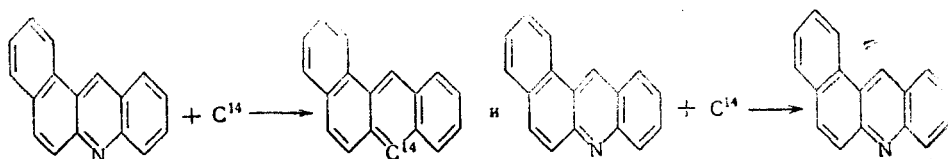
В табл. 1 приведены данные по радиоактивности продуктов реакций горячих атомов C^{14} и C^{11} с различными веществами. Табл. 2 содержит материалы по распределению радиоактивного углерода в меченых соединениях, полученных в результате горячего синтеза. Данные этих таблиц характеризуют распределение радиоактивного углерода между мечеными молекулами и отдельными группами атомов в молекулах.

Одна из основных реакций горячих атомов углерода — реакция замещения. При этом для атомов отдачи углерода замещение углерода, азота, кислорода, галоидов возможно при столкновениях типа бильярдных шаров. Замещение водорода возможно только по механизму надтепловых реакций. Путем надтепловых реакций возможно также замещение целых атомных групп. Выходы и удельные активности продуктов замещения зависят от соотношения масс соударяющихся атомов и от соотношения числа этих атомов. Если принять, что G — отношение числа атомов C^{12} к числу атомов N^{14} , из которых образуются атомы отдачи C^{14} , то удельные активности продуктов замещения пропорциональны отношениям $G/(G+1)^2$. Максимальные величины соответствуют $G=1$. На ряде примеров в работе⁷¹ была показана справедливость этих выводов. В частности, при нейтронном облучении 1-бутил-5-аминотетразола ($G=1$) и 1-гексил-5-аминотетразола ($G=1,4$) были получены удельные активности 2,0 и 1,2 мкК/мг.

Роль такого фактора как частота и эффективность соударений можно проиллюстрировать на примере оксалатов азотистых оснований. Распределение атомов отдачи C^{14} между азотистым основанием и остатком щавелевой кислоты было изучено Циффереро и другими⁵¹. При обработке экспериментальных данных авторы полагают, что значительная часть материнских меченых продуктов образуется по механизму твердо-шаровых столкновений. На основании этого предположения с учетом числа атомов C^{12} и N^{14} и молярного объема основной и кислотной групп, как меры вероятности попадания C^{14} в данную группу, авторы рассчитали отношение активности основания к активности кислоты. Например, для оксалата анилина молярный объем основания в 1,67 раз больше соответствующей величины для щавелевой кислоты, так как для молекул анилина и щавелевой кислоты доля атомов C^{12} из общего числа атомов, близких по массе к C^{14} , составляет $5/7$ и $2/6$ соответственно, вероятность образования меченого анилина в 4,3 раза больше, чем вероятность образования меченой кислоты. Эта величина сравнительно хорошо согласуется с экспериментальными данными. Для других оснований расхождение рассчитанных и экспериментальных величин так велико, что предположение о горячем замещении для них, по-видимому, мало обосновано. Одними из наиболее изученных примеров горячих реакций замещения являются замещения C^{12} и N^{14} в кольце ароматических соединений. При бомбардировке нейтронами акридина в ядерном реакторе из облученного образца были выделены⁶⁸ меченые антрацен и акридин с удельной активностью 0,4 и 0,22 мкК/г вещества. По данным другой работы⁷⁰ удельные активности акридина и антрацена равны соответственно 0,22 и 0,32 мкК/г углерода при выходах 0,5 и 0,2% от общей активности. Оба продукта могут образоваться путем замещения атомов углерода и азота в исходном соединении на C^{14} :



Аналогичным путем при облучении нейтронами 5,6-бензакридина были получены меченые 5,6-бензантрацена и исходный продукт⁶⁹. Выход 5,6-бензакридина 4% от общей активности, выход 5,6-бензантрацена 0,2%:



В соответствии с характером реакции замещения при упругом соударении и близости масс C^{12} и N^{14} к массе C^{14} распределение активности между продуктами приведенных выше горячих реакций близко к статистическому.

По горячему механизму для углеродсодержащих соединений наиболее вероятно образование меченых материнских молекул. Однако известны случаи, когда меченые материнские молекулы образовывались³⁷ путем реакций, отличных от горячих реакций упругих столкновений. Так, ряд опытов показал, что при облучении нейтронами бензола в смеси с азотсодержащими молекулами, меченый бензол получается не только в результате горячих, но также и тепловых реакций рекомбинации фрагментов отдачи со свободными радикалами, о чем говорит обнаруженная зависимость выхода меченого бензола от добавок акцепторов радикалов (1,1-дифенил-2-пикрилгидразил и др.). Другой пример — получение меченых продуктов при облучении хинолина и изохинолина. Если предположить, что меченые исходные соединения и нафталин образуются за счет горячих реакций замещения C^{12} и N^{14} на C^{14} , то отношение выходов хинолина к нафталину, например, должно соответствовать отношению числа атомов углерода к числу атомов азота в молекулах хинолина. Как показали работы^{56, 67, 72}, выход меченых соединений при облучении изохинолина, хинолина и его оксалата противоречит указанному предположению и объясняется авторами указанных работ различием химических свойств хинолина и изохинолина, точнее различием связей, а также положения атомов углерода в молекулах этих веществ. Такая зависимость выхода меченых соединений от строения молекулы говорит о том, что меченые молекулы материнского соединения в данном случае не являются продуктами простого горячего замещения.

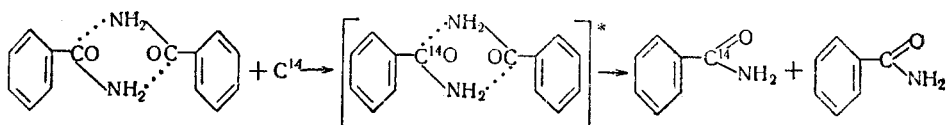
Рассмотрим данные⁶¹, полученные для твердых растворов азобензол—стильбен, для которых была обнаружена линейная зависимость выхода меченого материнского вещества от молярной доли. Оказалось, что выход стильбена не экстраполируется к 0 при молярной доле его в исходном растворе, равной 0. Такого рода закономерность говорит о том, что часть меченого стильбена возникает как результат вторичных процессов рекомбинации фрагментов, которые образовались из одного лишь компонента — азобензола, т. е. часть материнского вещества (стильбена) при облучении растворов азобензол — стильбен образуется по тепловым или надтепловым процессам рекомбинации осколков. Отклонения внутримолекулярного распределения активности в стильбене от рассчитанного в предположении, что замещение происходит статистически, также доказывает возможность образования стильбена по тепловым или надтепловым реакциям. Важным фактором является вклад вторичных процессов стабилизации промежуточных комплексов и возбужденных молекул в распределение активности для продуктов предполагаемого горячего замещения на атомы C^{14} .

атомов близких масс. Известно, например, что в ароматических соединениях, меченых путем замещения C^{12} и N^{14} на атомы отдачи C^{14} , распределение лишь в первом приближении подчиняется статистическим закономерностям, но всегда наблюдаются отклонения. Для этих отклонений можно установить определенные закономерности.

Рассмотрим случай образования меченых толуола из толуола в смеси с 2-метилпипразином и бензойной кислоты из бензамида. Здесь наблюдаются отклонения от статистического распределения порядка нескольких процентов в сторону большего содержания C^{14} в кольце. Вероятно, одной из возможных причин этого явления может быть в случае толуола снятие избыточной энергии возбуждения молекул путем отрыва CH_3 -группы:

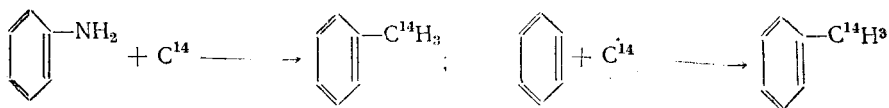


так как этот процесс особенно вероятен при замещении углерода боковой цепи, то он должен приводить к отклонению от статистического распределения в сторону относительного увеличения содержания C^{14} в кольце толуола. Аналогичное объяснение можно принять и для бензойной кислоты, получаемой из бензамида, причем в этом случае избыточная энергия возбуждения может идти также на разрыв межмолекулярных водородных связей (сила связи 10—5 ккал/моль), это приводит к отрыву молекулы бензойной кислоты без ее диссоциации, и отклонение от статистического распределения в этом случае меньше:



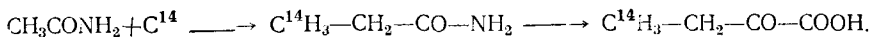
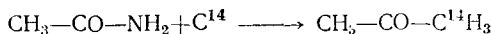
Аналогичные объяснения могут быть даны для отклонения от статистического распределения активности в молекулах уксусной кислоты, получаемой из ацетамида, и меченого аланина из аланина (табл. 2).

Замещение водорода атомами углерода отличается по механизму и закономерностям от горячего замещения углеродом близких к нему по массе атомов. Это можно проиллюстрировать данными, полученными при облучении анилина и смеси бензола с 2-метилпипразином^{48, 50}. В обоих случаях одним из продуктов облучения является меченый толуол:



Если предположить, что замещение водорода в бензоле идет, как и замещение азота в анилине, по горячим реакциям, то можно ожидать, что выход толуола из бензола будет в 6 раз превышать выход его из анилина. Экспериментально найденный выход толуола из бензола не в 6, а в 2,7 раза превышает выход указанного продукта из анилина. Другим примером, подтверждающим, что Н-замещение атомами неактивного углерода, является случай облучения ацетамида. По данным работы⁴⁹, из облученного ацетамида были выделены ацетон, содержащий 0,13% от общей активности и пропионовая кислота (6,52%), полученная в результате обработки облученной смеси щелочами или

кислотами:



Радиохимический выход последней в 50 раз превышает выход ацетона, тогда как в соответствии со статистическим характером горячих реакций можно ожидать лишь 3-кратного превышения выхода.

Замещение водорода в значительной степени отличается и от тепловых реакций, в которых принимают участие радикалы. Известно, что выход толуола при облучении бензола не зависит от прибавления акцепторов радикалов, например³⁷, что говорит против возможности образования меченого толуола при тепловых реакциях рекомбинации радикалов с фрагментами отдачи. Образование толуола в надтепловом процессе, не зависящем от добавок акцепторов радикалов по Вольфу, происходит по одной из следующих схем:

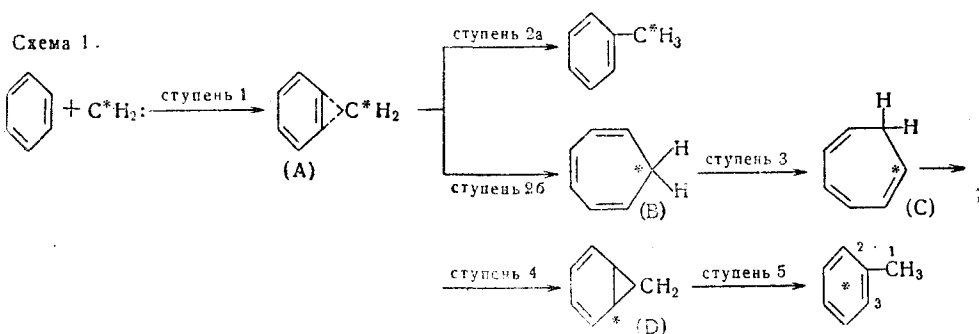
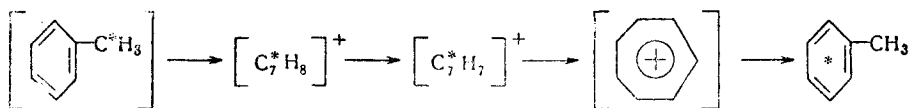


Схема 2.



С точки зрения Вольфа, неупругие соударения в данном случае приводят к образованию промежуточного комплекса, включающего 7 атомов углерода и обладающего энергией возбуждения, достаточной для дальнейших преобразований его в меченый толуол с активностью, распределенной в молекуле либо определенным, либо случайным образом. Возможность взаимодействия возбужденного метилена с разрывом связи (C—C) и образования соединения типа (A) (схема 1) по-видимому, в определенных условиях, не исключена. Взаимодействие же метилена с разрывом связи (C—H) наблюдал ряд исследователей⁷³. Промежуточное соединение перестраивается в толуол либо путем простого одностадийного процесса (ступень 2а), либо многостадийным путем, включающим перераспределение водорода и разрыв некоторых связей (ступени 2б—5). Для многостадийного превращения вероятно более или менее равномерное распределение активных атомов углерода в положениях 1, 2, 3.

Реакция взаимодействия с разрывом связи C—H может привести к образованию сильно возбужденного толуола. Молекула толуола в таком случае может потерять водород и ионизироваться с образованием иона тропилия $[(\text{C}_7\text{H}_7)^+]$. Теряя энергию возбуждения, этот ион преобразуется в толуол с равномерно распределенным активным углеродом.

Из приведенного выше механизма образования меченого толуола видно, что от характера протекания процессов стабилизации промежуточного соединения может зависеть не только распределение активности между группами атомов в молекуле, но и распределение активности между группами молекул, т. е. между веществами.

Надтепловые реакции могут идти не только по пути замещения на атомы отдачи отдельных атомов в молекуле, но и по пути замещения целых фрагментов молекул. При этом в данном случае выход меченых продуктов будет зависеть, в частности, от размеров фрагмента и его строения. Например: выходы меченого бензамида при облучении бензамида и его сульфопроизводного оказались⁷⁴ наибольшими в последнем случае. Аналогичный вывод о роли размера фрагмента и строения частиц был получен при облучении трех гомологов диазосоединений *p*-метокси — *p'*-этокси — азобензол; *p*-метокси — *p'*-пропокси — азобензол и *p*-этокси — *p'*-пропокси — азобензол. Относительные активности групп: —ОСН₃; —ОС₂Н₅ и —ОС₃Н₇ в соответствующих соединениях равны: 1,00/1,07; 1,00/1,12; 1,00/1,04.

Для количественной характеристики выходов меченых соединений предлагается⁷⁹ использовать метод, аналогичный расчету выходов реакций *n*-захвата, т. е. использовать в качестве основных параметров поток атомов отдачи и сечение захвата их компонентами среды. Величина сечения захвата определяется химическими свойствами вещества, геометрическими параметрами фрагмента, испытывающего соударения и т. д. Полученные данные могут быть объяснены не только путем учета геометрических размеров, но и путем учета масс, соударяющихся с атомом отдачи фрагментов. Действительно, в соответствии с выводами Маги, доля переданной при соударении с атомом отдачи энергии, которая идет на увеличение внутренней энергии молекулы, зависит от соотношения масс молекулы и соударяющегося фрагмента. В частности, для двухатомной молекулы $\Delta E_{\text{внутр.}} = m/M + m \cdot \Delta E_{\text{соудар.}}$, где $\Delta E_{\text{соудар.}}$ — энергия, переданная атому с массой *M* при столкновении с атомом отдачи; $\Delta E_{\text{внутр.}}$ — часть энергии, идущая на увеличение внутренней энергии молекулы; *m* — масса остатка молекулы, (*M* + *m*) — молекулярный вес. Таким образом, $\Delta E_{\text{внутр.}}$ и, следовательно, вероятность диссоциации молекул и обратная ей величина вероятности возникновения меченой молекулы без глубокой деструкции зависит от соотношения масс соударяющегося атома и остальной части молекулы. Качественно эту зависимость, по-видимому, можно перенести и на более сложные, чем двухатомная, молекулы. С этой точки зрения, можно объяснить данные, упоминавшейся выше работы⁷⁴, точно так же можно объяснить и данные по активности алкилфенилэфиров.

Роль тех или иных процессов в реакциях горячих атомов можно проанализировать на примере⁴⁷ облучения пентана и изопентана (табл. 1). В случае *n*-пентана малый выход исходного меченого продукта (2,1%) говорит о малой вероятности реакций типа горячего замещения атомов углерода. Значительно большую роль играют надтепловые реакции замещения водорода в молекуле пентана на атом С¹⁴ или содержащие его фрагменты, которые приводят к образованию гексана с выходом до 12% (по активности).

При рассмотрении вопроса о распределении активности между продуктами (радиохимический выход и удельная активность) и о распределении активных атомов внутри молекул определенного вида нужно учитывать не только характер первичных актов взаимодействия атомов отдачи, приводящих к образованию меченых соединений, но и вторичные процессы стабилизации возбужденных молекул и промежуточных комплексов. На стадии стабилизации промежуточного возбужденного комплекса особую роль в характере распределения активности будут приобретать химическая природа молекул и отдельных фрагментов,

сила связей, устойчивость молекул и т. д.⁶⁴ Так, в ксилолах, синтезированных при облучении толуола, ~15% активного углерода приходится на кольцо и 85% на боковые метильные группы, причем наибольшее количество активных атомов углерода концентрируется в мета-положении относительно первой метильной группы, а наименьшее в пара-положении. Различие в радиохимических выходах и удельных активностях отдельных ксилолов связано, по-видимому, с большей термодинамической устойчивостью *m*-ксилола. Так как одни и те же меченые молекулы могут образовываться по различным механизмам, и при этом распределение активности внутри молекул, получаемых по разным механизмам, будет не одинаковым, то интерпретация экспериментальных данных осложняется.

в. Факторы, влияющие на выходы меченых продуктов

Температура. Установлено³¹, что с уменьшением температуры увеличивается выход некоторых, главным образом сложных соединений. продуктов конденсации и сшивания молекул, радикалов и фрагментов. Было замечено, что выход бензола, меченого C^{11} при облучении бензола быстрыми нейтронами, растет с уменьшением температуры от 0 до -195° . Авторы³⁸, опубликовавшие указанные результаты, объясняют их тем, что при понижении температуры увеличивается время жизни тех фрагментов — продуктов горячих реакций, которые, объединяясь друг с другом в ходе тепловых реакций, дают бензол. Температура, следовательно, сильно влияет на выход продуктов тепловых реакций. В то же время выход толуола, образующегося параллельно с бензолом, но в надтепловой области, мало зависит от температуры. Еще меньше зависят от температуры выходы горячих реакций. Уменьшение выхода с увеличением температуры наиболее сложных продуктов наблюдалось также авторами работ^{15, 16} при проведении облучения холестерина, парафина, стеариновой и бензойной кислот ускоренными ионами C^{+14} и $C^{14} O^{+}$, в случае которых тепловые реакции стабилизации фрагментов, содержащих C^{14} , имеют тот же характер, что и тепловые реакции с атомами отдачи. Авторы указывают, что наиболее эффективным синтез сложных меченых соединений должен быть при низких температурах.

Интересно отметить, что на выход меченых продуктов оказывает влияние не только температура, при которой облучался образец, но и та температурная обработка, которой он подвергался после облучения^{76, 77}.

Шарман и Мак Коллум наблюдали изменение распределения активности в продуктах, образовавшихся при облучении карбоната натрия, щавелевой, глиоксалевогой и гликолевогой кислот от температуры, до которой нагревался облученный препарат⁷⁸.

Описанные явления чаще всего бывают связаны с термической устойчивостью продуктов, эффектом отжига, приводящего к дезориентации молекул в кристаллических решетках, и соответствующим изменением в скоростях тепловых реакций рекомбинации. Для изотопов углерода они имеют тот же характер, что и в случае изотопов других элементов.

Из описания следует, что при выборе температуры облучения необходимо учитывать термическую устойчивость облучаемых образцов. Проведение облучения при температурах, когда становятся заметными реакции крекинга, может существенно изменить картину распределения активности между продуктами за счет изменения состава облучаемой смеси при крекинге. Кроме того, выбор температуры облучения существен при синтезе продуктов, образующихся по тепловым реакциям.

Фазовое состояние. На выход продуктов горячего синтеза влияет и фазовое состояние. Особенно существенна разница между реакциями горячих атомов в конденсированных и газовой фазе, в которой становятся маловероятными такие, например, процессы, как рекомбинация фрагментов и передача энергии от возбужденных молекул среде. Фазовое состояние не влияет на выход продуктов, получающихся при упругих соударениях, не влияет, следовательно, и на выход продуктов замещения атомом отдачи углерода близких к нему по массе атомов. Выход надтепловых и тепловых реакций сильно зависит от фазового состояния облученного вещества. При переходе к твердой фазе резко меняется вероятность переноса энергии при столкновении, усиливается эффект ячейки и вероятность рекомбинации радикалов и фрагментов отдачи. Существенна также разница в теплопроводности в жидкости и в твердом веществе, так как теплопроводность в значительной степени может определить размеры жидкой ячейки^{26, 27}. Некоторую роль может играть разница теплопроводности для различных кристаллических структур. При сравнении, например, молекулярных и ионных кристаллов необходимо отметить, что вследствие большей теплопроводности и более высоких температур плавления последних, расплавленная горячая зона значительно меньше по объему, чем в молекулярных кристаллах. Все это обуславливает возможность взаимодействия атомов отдачи в молекулярных кристаллах с более отдаленными от них фрагментами, которые в случае ионных кристаллов не успевают продиффундировать к атому отдачи.

Интересные данные были получены Мюкзаром, который нашел, что выход материнского вещества при облучении жидкого хинолина (5,4%) меньше, чем при облучении его твердого оксалата (10%). Полученные результаты были объяснены фазовым эффектом надтепловых реакций.

Экспериментальные данные подтверждают зависимость выхода меченых продуктов от фазового состояния. Так, Роуланд и Либби⁴³, изучавшие распределение активности среди продуктов нейтронного облучения твердых и жидких образцов CO_2 и карбонатов, установили, что при переходе от жидкого состояния к твердому выход CO уменьшается от 95—100 до 50%, а выход CO_2 возрастает в тех же условиях от 2—3 до 50%. Увеличение выхода CO в жидкой фазе авторы связывают с увеличением скорости диффузии атома отдачи из трека, где он может рекомбинировать с кислородом с образованием CO_2 , во внешнюю среду, где происходят обычные тепловые реакции этого атома со средой и образование молекул CO :



Переход от жидкого состояния к твердому в случае облучения бензола быстрыми нейтронами [ядерная реакция $\text{C}^{12} (n, 2n) \text{C}^{11}$] ведет к понижению выхода меченого бензола и почти не сказывается на выходе толуола. Подобное поведение системы можно объяснить, исходя из предположения, что образование толуола происходит при сравнительно высоких энергиях, тогда как образование бензола — следствие не только горячих, но и тепловых реакций рекомбинации. Синтез толуола идет при энергиях 25—50 eV, когда атом отдачи передает в систему столько энергии, что твердое вещество в небольшом объеме вдоль трека плавится и стирается грань между жидким и твердым состоянием системы.

Образование значительного количества меченого бензола происходит при малых энергиях, так что фазовый эффект заметен, т. е. из-за слабой диффузии в твердой среде и короткого времени жизни атома отдачи происходит его рекомбинация с фрагментами из ближайшего

окружения. Это приводит к образованию продуктов, отличных от бензола. С подходящими для образования бензола частицами атом отдачи в твердой фазе не успевает вступать в реакцию. Интерпретация данных для твердой фазы требует учета разнообразных дефектов, вызываемых атомами отдачи в твердых телах, в частности, внедрения и замещения атомов, образования вакансий, тепловых клиньев смещения^{26, 79}. В связи, например, с неодинаковым количеством дефектов в монокристаллах и мелких порошках можно ожидать в этих случаях различия в величинах удержания и зависимости изменения последнего от температурного отжига. Удержание в монокристаллах должно быть больше, чем в порошке, с другой стороны, — при отжиге после облучения удержание в порошке растет быстрее, чем в монокристаллах⁸⁰. Таким образом, экспериментальные данные по фазовым эффектам для C^{14} показывают, что, если продукт образуется в результате горячего замещения, то фазовое состояние облучаемого образца может быть любым. Надтепловые реакции лучше всего протекают при облучении твердых объектов. Для обеспечения максимального выхода тепловых процессов наиболее эффективным является облучение жидких фаз.

Энергия отдачи. О роли начальной энергии атомов отдачи при синтезе меченых продуктов трудно сделать окончательные выводы. Сравнение данных для различных атомов отдачи, полученных по реакциям C^{12} ($n, 2n$) C^{11} ; C^{12} (γ, n) C^{11} ; N^{14} (n, p) C^{14} ,^{37, 48, 50} не дает точной картины, поскольку условия проведения соответствующих экспериментов неодинаковы. Различными были дозы, интенсивности излучений, температуры, фазовое состояние образцов и составы облучаемых смесей.

Для твердого и жидкого бензола имеются данные³⁷ по выходу меченых веществ для ядерной реакции C^{12} ($n, 2n$) C^{11} , а также описаны случаи облучения твердого бензола ускоренными ионами и облучения в котле медленными нейтронами (реакция: N^{14} (n, p) C^{14}) смеси бензола с 2-метилпипразином (см. табл. 1). К сожалению, небольшие отклонения в результатах различных авторов можно отнести не только к начальной энергии, но и к ряду других причин. К ним относятся, во-первых, разбавление бензола 2-метилпипразином; 2-метилпипразин реагирует с фрагментами и радикалами и тем самым изменяет выходы меченых бензола и толуола, причем особенно сильно понижается при этом выход бензола. Данные различных работ трудно сравнивать также из-за значительной разницы в радиационных эффектах, так как и общие дозы, и интенсивности облучений резко отличались. Эту точку зрения подтверждают данные по облучению бензола ионами C^{+14} на ионном ускорителе, конструкция которого позволяла менять энергии ионов и фиксировать изменения других параметров¹⁹. Полученные результаты показывают, что даже незначительные изменения условий облучения меняют выходы меченого бензола от 0,46 до 1,92%, меченого толуола от 0,20 до 0,94% и циклогептатриена от 0,24 до 1,96%. Данные этой работы по зависимости радиохимических выходов от энергии бомбардирующих ионов наиболее полны, хотя и носят в основном качественный характер; они показывают, что при изменении энергии C^{+14} от 5000 до 90 eV увеличивается выход продуктов деструкции и уменьшается выход бензола, толуола, циклогептатриена. Причиной этого, вероятно, является уменьшение доли продуктов горячего замещения при низких энергиях ионов. Характер распределения активности внутри молекулы толуола ($87 \pm 5\%$ в CH_3 -группе, 16—15% в кольце) показывает, что механизм образования меченых молекул при взаимодействии ускоренных ионов со средой аналогичен взаимодействию среды с атомами отдачи.

Несмотря на значительные неясности в вопросе о влиянии начальной энергии для бензола и других соединений, меченых углеродом при помощи различных атомов отдачи и ионов, можно тем не менее

указать, что наиболее вероятным должно быть увеличение выхода меченых продуктов, отличных от материнского вещества, при переходе от реакций (γ, n): (n, γ) к реакциям ($n, 2n$) и (n, p) по крайней мере за счет более интенсивного разложения среды.

Интересно отметить, что на выход продуктов может влиять не только энергия, но и заряд, и конфигурация иона или фрагментов, поскольку могут значительно изменяться размеры и соответственно стерические факторы, учет которых необходим при расчете числа столкновений. Это явление особенно отчетливо видно на примере стеариновой кислоты, облучавшейся ионами C^{+14} и $C^{14}O_2^+$ (см. табл. 3).

Радиолиз. Для процессов стабилизации атомов отдачи углерода нет проверенных и хорошо согласующихся данных по влиянию радиолиза. Однако можно ожидать, что радиационные эффекты для C^{11} и C^{14} будут аналогичны радиационным эффектам в случае стабилизации атомов отдачи других изотопов. Основными путями влияния радиолиза на распределение активности между продуктами горячего синтеза являются, во-первых, разложение и другие процессы радиационного превращения меченых продуктов, в частности их гидрирование, или дегидрирование, полимеризация и т. д. Существенную роль играют также радиационные изменения в исходных образцах, в результате которых появляются новые радикалы, возбужденные молекулы, принимающие участие в процессах стабилизации атомов отдачи. К основным факторам, вызывающим радиолиз облучаемых систем относятся помимо γ -излучения и нейтронов ядерного реактора элементар-

ТАБЛИЦА 3

Радиохимические выходы продуктов облучения стеариновой кислоты ионами C^{+14} и $C^{14}O_2^{+12}$

Продукт	Выход при облучении C^{+14} , %	Выход при облучении $C^{14}O_2^{+12}$, %
Стеариновая кислота	5,7	0,6
Муравьиная кислота	2,0	1,0
Формальдегид	Нет	1,0
Щавелевая кислота	Нет	0,2
3-Кетостеариновая кислота	Нет	0,3
Активность, адсорбированная на угле	87,2	72,9

ТАБЛИЦА 4

Влияние условий облучения на выход продуктов реакции атомов отдачи C^{14} с анилином по данным работы⁴⁸

Условия облучения	Поток нейтронов 10^{-5} имп./мин. Поток γ -лучей 10^{-3} имп./мин. Время облучения, дни	2,7 2,0 4,3	1,3 2,0 4,3	0,63 2,0 4,3	0,31 2,0 4,3	3,4 7 0,65
Активность	Общая 10^{-5} имп./мин.	64	31	15	18	12
Активность	CN_4 , %	1,5	1,7	1,5	1,5	2
Активность фрак-	уксусной к-те, %	17,0	18,1	17,8	17,5	17,1
ций растворенных	соляной к-те 0,1 N, %	40,1	39,6	39,3	39,6	36,7
в:	соляной к-те 1,0 N, %	13,9	11,7	11,6	11,1	15,1
	соляной к-те 6,0 N, %	11,4	12,5	—	—	11,3
	соляной к-те 12,0 N, %	7,1	9,2	—	—	9,1
	бензоль, %	3,0	3,3	24,4	26,8	4,2
Активность	Нерастворимого остатка, %	6,2	4,0	3,5	3,3	3,8

ные частицы и атомы отдачи. Причем роль последних особенно велика, так как они обладают не только большой энергией, но и значительной массой. Изучение зависимости выхода различных меченых продуктов от дозы и мощности потока ионизирующего излучения позволяет установить роль радиолиза в горячем синтезе. В табл. 4 приведены данные по выходам продуктов стабилизации атомов отдачи C^{14} в анилине при различных условиях облучения. Сравнение этих данных показывает, что при изменении соотношения интенсивностей потоков n/γ в 10 раз рас-

пределение активностей несколько изменяется. Особенно сильно это сказывается на выходе полимера, фракций растворимых в соляной кислоте и бензоле и почти не сказывается на выходе меченого метана и уксуснокислой фракции. Относительно активности последней необходимо отметить, что на нее очень слабое влияние оказывает и время облучения.

В 1955 г. было установлено^{41, 42}, что при изменении вдвое общей дозы или интенсивности γ -радиации при облучении безводного Na_2CO_3 потоком γ -квантов с энергией 23 MeV, которые вызывают реакцию $\text{C}^{12}(\gamma, n)\text{C}^{11}$, распределение активного углерода в продуктах оставалось неизменным. Выводы авторов об отсутствии радиоллиза, вероятно, справедливы лишь для изменения интенсивностей облучения в небольших пределах. Это предположение подтверждается данными работы⁸¹, в которой радиационные эффекты наблюдались для бромпроизводных углеводородов.

В связи со значительным влиянием радиоллиза на распределение активности в облучаемых системах для решения практических вопросов горячего синтеза очень важен выбор объектов облучения. Если в реакциях с горячими атомами участвуют непосредственно молекулы исходного вещества, то облучаемое соединение должно быть радиационно устойчивым, а условия облучения должны обеспечивать минимальные радиационные эффекты. Если же синтезируемое меченое вещество является продуктом взаимодействия горячего атома с осколками исходных молекул, подвергшихся предварительному радиолизу, то целесообразно, чтобы исходное вещество давало максимальное число таких осколков и условия облучения должны выбираться с учетом механизма образования этого продукта. Основными изменяемыми факторами облучения являются: время, интенсивность облучения, общая доза. Для изменения радиационных эффектов за счет ядер и частиц отдачи может быть использовано облучение гетерогенных систем с частицами различных размеров. Величина дозы от фрагментов отдачи уменьшается с увеличением размера частиц. Однако применение этого метода в случае изотопов углерода затруднено из-за малого пробега атомов отдачи. Помимо радиационного эффекта за счет энергии отдачи радиоллиз в облучаемых системах возможен за счет собственного излучения радиоактивного изотопа. В табл. 5 приведены данные по степеням деструкции различных классов органических соединений⁸¹. Величины, приведенные в этой таблице, показывают, что при средних значениях коэффициен-

ТАБЛИЦА 5

Степени деструкции органических соединений

Соединения	G*	Соединения	G
Предельные углеводороды	6—9	Кетоны	7
Непредельные углеводороды	14—2000	Карбоновые кислоты	5
Ароматические углеводороды	1	Сложные эфиры	4
Спирты	4—12	Галоидпроизводные	4
Простые эфиры	7	Аминокислоты	2—30

* G — коэффициент деструкции.

тов деструкции (от 5 до 20) значительных степеней разложения можно ожидать только при сравнительно высоких дозах порядка 10^6 — 10^9 рад., что соответствует значительным удельным активностям или очень длительному выдерживанию.

Табл. 6 показывает дозы собственного излучения изотопа C^{14} при определенных удельных активностях и длительности хранения меченых препаратов⁸¹.

Добавки. Влияние добавок в значительной степени определяет выход меченых продуктов. Действия добавок различны по механизму и, следовательно, по эффективности. Инертные разбавители снижают выход продуктов, получающихся по механизму упругих соударений, и их влияние может быть учтено расчетным путем. Вещества, снимающие возбуждение (энергию и заряд) и тем самым предотвращающие разложение меченых молекул и радикалов, выход которых соответственно увеличивает, влияют, главным образом, на выход продуктов, получающихся по надтепловым реакциям. Действие этих добавок известно по работе^{82, 83}, в которой изучался радиолиз смесей углеводородов. Авторы указанной работы установили, что в смеси двух компонентов от первично возбужденного компонента (основное вещество) заряд передается объектом с меньшим ионизационным потенциалом (добавка), таким образом первичная компонента защищается от радиационного разложения. Механизм снятия возбуждения может быть различным.

В частности, возможны диффузия возбужденных молекул растворителя, миграция энергии возбуждения к соседним молекулам, одноступенчатая передача энергии возбуждения на значительные расстояния. Такого рода эффекты были обнаружены в системах бензол — толуол, бензол — циклогексан или циклогексен, циклогексан — циклогексен. К наиболее эффективным добавкам относятся акцепторы радикалов, резко снижающие выходы меченых соединений, образующихся при тепловых реакциях.

Влияние добавок на выход меченых бензола и толуола при облучении бензола и активации углерода по реакции (n , $2n$) изучал Вольф с сотрудниками³⁷. Было установлено, что добавки гидрохинона влияют слабо, но добавление к облучаемому бензолу акцепторов радикалов 1,3,5-тринитробензола и особенно 1,1-дифенил-2-пикрилгидразида резко снижает выход бензола, выход толуола при этом слабо возрастает. Значительно меняется распределение активности между толуолом и бензолом в присутствии 2-метилпиразина, причем, как и в случае акцепторов радикалов, выход толуола возрастает, а выход бензола падает. В вопросе о влиянии добавок не все выяснено. Слабо согласуются, например, приведенные выше данные с результатами работ ряда авторов^{37, 48, 50, 53}, которые получили одинаковые выходы бензола и толуола, меченных углеродом C^{14} , при облучении бензола с добавками различных азотсодержащих веществ — 2-метилпиразина, анилина и др. Величины, приведенные Мак Каем и Либби⁴⁷, также говорят о независимости распределения активности в продуктах облучения n -пентана от добавок анилина или пропиламина. С другой стороны, есть указания⁸⁴ на разницу в выходах газообразных и полимерных продуктов облучения растворов CCl_4 с пиридином и анилином. Влияние добавок существенно не только в момент локализации активного атома и образования меченого соединения, но и в последующие моменты существования меченого вещества в среде, поскольку именно они в значительной степени создают условия, в которых продукты могут быть стабильны или нестабильны. В случае нестабильности меченого вещества в данной системе с определенными компонентами оно подвергается дальнейшему превращению в продукт, устойчивый в этих условиях. Все сказанное выше относится к влиянию веществ, добавленных в систему перед облучением. Существенно также влияние веществ, добавленных после облучения, основанное

ТАБЛИЦА 6

Дозы собственного излучения изотопа C^{14} и степени разложения органических веществ

Удельная активность, К/г	Доза за 1 месяц, рад.	Степень разложения вещества при $G=20$, %
1	$7 \cdot 10^4$	—
10	$7 \cdot 10^5$	0,17
100	$7 \cdot 10^6$	1,17
1000	$7 \cdot 10^7$	15,2

главным образом на обычном химическом взаимодействии, изотопном обмене и других эффектах. Вообще распределение активности в продуктах должно зависеть от метода обработки облученной системы. Интересные результаты были получены Вольфом и другими⁵⁴. Этими авторами было обнаружено, что при использовании растворов бензола с аминами в качестве источников азота, выход толуола из бензола больше в тех растворах, где амины имеют наибольшее количество водорода на моль амина. Сравнивались данные, полученные с 3,3'-диаминодипропиламином и 2-метилпиразином. В качестве примера можно привести также данные^{85, 86} по распределению активности в образцах облученного в реакторе кристаллического Be_3N_2 , обработанного после облучения различными способами, а также на примере облученного ацетонида, который подвергался кислотному или основному гидролизу.

Имеющиеся данные показывают, что при изменении рН раствора после облучения меняются не только выходы отдельных меченых компонентов, но и внутримолекулярное распределение активности. Однако из-за недостатка экспериментальных данных выявить специфические закономерности влияния метода обработки в настоящее время трудно.

Наблюдаемые закономерности взаимодействия атомов отдачи и ионов с веществом, описанные выше, дают возможность сделать выбор наиболее целесообразного пути проведения синтеза меченых соединений. Выбор исходной облучаемой смеси и условий ее последующей обработки для выделения меченых продуктов, обуславливается не только тем, по какому механизму идет его образование из исходного вещества. Для каждой облучаемой смеси и каждого продукта решение вопроса о добавках, методе облучения и выделения и т. д. требует индивидуального подхода. Тем не менее имеется ряд общих моментов, учет которых может принести известную пользу при проведении горячего синтеза меченых соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Calvin, J. Reid, P. Yankwich, *Isotopes Carbon*, N. Y.—L., 1949.
2. Методы получения и измерения радиоактивных препаратов, Сб. статей под ред. В. В. Бочкарева, Атомиздат, 1960.
3. А. Н. Мурин, В. Д. Нефедов и др., *Радиохимия и химия ядерных процессов*. Л., 1960.
4. P. Gant, K. Yang, *J. Chem. Phys.*, **30**, 1108 (1959).
5. K. E. Wilzbach, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1013 (1957).
6. C. Rosenblum, N. T. Meriwether, *Proc. Symp. Advans. Traces. Applic. Tritium*, 1959.
7. M. Zifferero, *Energia Nucleare*, **4**, 479 (1957).
8. P. L. Gant, K. Yang, *J. Chem. Phys.*, **31**, 1589 (1959).
9. K. E. Wilzbach, P. Riesz, *J. Phys. Chem.*, **62**, 6 (1958).
10. F. Cacace, *Symp. Chem. Effect Nucl. Trans.*, Praga, 1960, CENT-72.
11. B. Herr, H. J. Ache, A. Timann, Там же, 1960, CENT-72.
12. B. Aliprandi, F. Cacace, L. Cieri, M. Zifferero, *Radioisot. Sci. Res.*, **2**, Pergamon press., L—P, 1958.
13. R. M. Lemon, B. M. Tolbert, *Science*, **129**, 1740 (1959).
14. R. M. Lemon, F. Mazzeti, F. Reynolds, M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 6414 (1956).
15. B. Aliprandi, F. Cacace, G. Giacomello, *Ric. Sci.*, **26**, 3029 (1956).
16. B. Aliprandi, F. Cacace, *Ann. chim.*, **46**, 1204 (1956).
17. M. Guillaume, *Nature*, **182**, 1592 (1958).
18. N. A. Chanem, T. Westermarck, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4432 (1960).
19. R. M. Lemon, F. Reynolds, R. T. Mullen, *Symp. Chem. Eff. Nucl. Trans.*, Praga, 1960, CENT-46.
20. J. E. Willard, R. W. Ahrens, M. S. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3285 (1957).
21. N. A. Chanem, T. Westermarck, *Conf. Use Radioisotop. Phys. Sci. Ind Copenhagen*, 1960, RICC-172.
22. C. Holt, J. Nott, L. Holt, *Proc. Sec. Intern. Conf. Peacef. Use. Atom. Ener. Geneva*, **25**, 230 (1958).
23. T. Westermarck, H. Lindroth, B. Enander, *Int. J. Appl. Rad. Isot.*, **7**, 331 (1960).

24. F. Seitz, *Disc. Faraday Soc.*, **5**, 271 (1949).
25. F. Seitz, J. Koechler, *Solid state Phys.*, Acad. Press N. Y., 1956.
26. Д. Динс, Д. Винийард, *Радиационные эффекты в тв. телах*, М., 1960.
27. F. Seitz, J. S. Koechler, *Displ. Atoms. Irrad. in Solid State Phys.*, N. Y., 1956.
28. W. Libby, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2523 (1947).
29. M. Fox, W. Libby, *J. Chem. Phys.*, **20**, 487 (1952).
30. P. Capron, J. Oshima, *J. Phys. Chem.*, **20**, 1403 (1952).
31. J. E. Willard, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **6**, 141 (1955).
32. J. E. Willard, *Ann. Rev. Nucl. Sci.*, **3**, 193 (1953).
33. J. L. Magee, K. Funabashi, D. Mitchell, *Symp. Chem. Eff. Nucl. Trans. Praga, 1960, CENT-44*.
34. J. L. Magee, L. Monchick, K. Funabashi, *J. Chem. Phys.*, **27**, 734 (1957).
35. R. Wolfgang, *Proc. Sec. Intern. Conf. Peacef. Use. Atom. Ener.*, Geneva, 1958.
36. A. M. London, M. S. Sauer, J. E. Willard, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3284 (1957).
37. A. P. Wolf, B. Suryanarayana, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1369 (1958).
38. A. P. Wolf, *Radioisotop. Sci. Res.*, **2**, L-P (1958).
39. A. P. Wolf, *Symp. Chem. Eff. Nucl. Trans. Praga, 1960, CENT-14*.
40. M. Farraggi, *Ann. Phys.*, **6**, 325 (1951).
41. K. J. McCallum, W. Edwards, *Symp. Chem. Eff. Nucl. Trans. Praga, 1960, CENT-64*.
42. W. Edwards, K. McCallum, *Canad. J. Chem.*, **34**, 189 (1956).
43. F. Royland, W. Libby, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1493 (1953).
44. B. Gordon, *цит. по*⁵⁵.
45. A. P. Wolf, B. Cordon, C. S. Redvanly, *цит. по*⁵⁵.
46. A. Schrodtt, W. Libby, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3100 (1954).
47. C. MacKay, W. Libby, *Radioisotopes Sci. Res.*, **2**, L-P, (1958).
48. A. Schrodtt, W. Libby, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1267 (1956).
49. A. P. Wolf, R. Anderson, C. Redvanly, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3717 (1957).
50. A. P. Wolf, R. Anderson, B. Gordon, *Там же*, **78**, 2657 (1956).
51. M. Zifferero, L. Cieri, *Ann. chim.*, **46**, 105 (1956).
52. M. Zifferero, *Там же*, **44**, 563 (1954).
53. A. P. Wolf, R. Anderson, C. Redvanly, *Nature*, **176**, 831 (1955).
54. A. P. Wolf, *Report BNL-56*, *цит. по*⁵⁵.
55. A. P. Wolf, *Ann. Rev. Nuclear. Sci.*, **10**, 259 (1960).
56. M. Zifferero, J. Masi, *Ann. Chim.*, **44**, 551 (1954).
57. M. Zifferero, U. Groatto, *Там же*, **44**, 555 (1954).
58. R. Barbieri, U. Belluco, M. Bruno, *Gazz. chim. Ital.*, **87**, 1377 (1957).
59. M. Zifferero, D. Sordelli, *Ric. Sci.*, **26**, 1194 (1956).
60. F. Cacace, L. Cieri, M. Zifferero, *Ann. Chim.*, **47**, 892 (1957).
61. V. Santoro, G. Minozzi, *Ric. Sci.*, **29**, 2237 (1959).
62. W. Edwards, *Am. Chem. Soc. 6-th Southwest. Region. Met. Texas, 1949*.
63. G. Giacomello, *Ric. Sci.*, **21**, 1211 (1951).
64. A. P. Wolf, *Conf. Use. Radioisotop. Phys. Sci. Ind. Copenhagen, 1960, RICC—202*.
65. R. Barbieri, U. Belluco, G. Schiavon, *Gazz. Chim. Ital.*, **88**, 78 (1958).
66. U. Groatto, G. Giacomello, A. Maddock, *Ric. Sci.*, **21**, 1598 (1951).
67. C. Brunello, R. Muxart, *Bull. Soc. Chem. France*, **1960**, 16.
68. R. Muxart, *Там же*, **1955**, 1857.
69. R. Muxart, G. Pinte, *Там же*, **1956**, 1675; **1958**, 314.
70. A. P. Wolf, R. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1608 (1955).
71. V. Santoro, G. Minozzi, *Ric. Sci.*, **29**, 2243 (1959).
72. C. Brunello, R. Muxart, *Symp. Chem. Eff. Nucl. Trans. Praga, 1960, CENT-29*.
73. S. Meyerson, P. N. Rylander, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 842 (1957).
74. F. Cacace, G. Giacomello, M. Zifferero, *Symp. Chem. Eff. Nucl. Trans. Praga, 1960, CENT-73*.
75. F. Cacace, G. Giacomello, G. Montefinale, *Gazz. Chim. Ital.*, **89**, 1829 (1960).
76. G. Harbottle, N. Sutin, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1344 (1958).
77. H. Hawahara, G. Harbottle, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **9**, 240 (1959).
78. L. Sharman, K. McCallum, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2989 (1955).
79. G. Harbottle, *Symp. Chem. Eff. Nucl. Trans. Praga, 1960, CENT-26*.
80. A. Maddock, *Nature*, **184**, 382 (1959).
81. J. Chien, J. E. Willard, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6160 (1953).
82. J. Manion, M. Barton, *J. Phys. Chem.*, **56**, 560 (1952).
83. F. H. Brown, F. Milton, *Disc. Faraday Soc.*, **1959**, № 27, 43.
84. R. Hein, D. Setser, C. Terhaar, *Science*, **125**, 195 (1957).
85. P. Yankwich, *Can. J. Chem.*, **34**, 301 (1956).
86. P. Yankwich, W. Gorman, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1560 (1956).