

УДК 547:539.17:546.110.23

## ГОРЯЧИЙ СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ, МЕЧЕННЫХ РАДИОАКТИВНЫМ ТРИТИЕМ

*Ан. Н. Несмеянов и В. В. Поздеев*

### ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Энергия и заряд атомов трития, образующихся в результате ядерных реакций	773
2. Реакции атомов отдачи трития	775
3. Влияние различных факторов на выход меченых соединений	784
4. Изотопный эффект атомов отдачи трития	793
5. Внутримолекулярное распределение атома отдачи трития в меченых продуктах	792

### 1. Энергия и заряд атомов трития, образующихся в результате ядерных реакций \*

Тритий может быть получен по реакциям  $\text{Li}^6 (n, \alpha) \text{T}$  и  $\text{He}^3 (n, p) \text{T}$ . Практический интерес представляет первая реакция. Сечение захвата тепловых нейтронов  $\text{Li}^6$  составляет 945 барн, а в изотопной смеси лития находится 7,5%  $\text{Li}^6$ . Расчет выхода трития может быть проведен по формуле:

$$A = \Phi_0 (1 - e^{-n\sigma x}) \lambda$$

где  $\Phi_0$  — поток нейтронов,  $\sigma$  — сечение ядерной реакции,  $n$  — число атомов в  $1 \text{ см}^3$ ,  $x$  — толщина образца,  $t$  — время облучения,  $\lambda$  — постоянная распада. Атомы отдачи трития, получаемые по реакции  $\text{Li}^6 (n, \alpha) \text{T}$ , имеют энергию 2,73 MeV и пробег в конденсированной фазе  $\sim 50$  микрон ( $5 \text{ мг/см}^2$ ). Атомы отдачи трития, получающиеся по реакции  $\text{He}^3 (n, p) \text{T}$ , обладают энергией всего 0,192 MeV.

Химические реакции становятся возможными при такой кинетической энергии атомов отдачи, при которой они после столкновения с молекулой могут образовать устойчивую связь с одним из атомов этой молекулы. При сравнительно низких энергиях взаимодействие атома отдачи с молекулой происходит через переходный комплекс, в котором избыток энергии равномерно распределяется по всем степеням свободы и который в результате концентрирования необходимой энергии на одной из связей распадается с образованием продуктов реакции. С увеличением энергии атома отдачи вероятность образования переходного комплекса будет уменьшаться. Обычно кинетика интересуется минимальной энергией, необходимой для проведения реакции и направлением этой реакции при данной энергии. Одна из особенностей кинетики реакций атомов отдачи состоит в том, что они подходят к области химических реакций со стороны больших энергий. Столкновения, при которых возможно протекание химических реакций, будут происходить в том случае, когда атом отдачи будет иметь энергию, максимально допустимую для ста-

\* В дальнейшем эти атомы будут называться атомами отдачи трития.

билизации связи трития в молекуле. Если при столкновении атом трития обладает большей энергией, то он не вступит в реакцию, и если при последующих столкновениях будет обладать уже меньшей энергией, чем энергия связи, то он может достигнуть области тепловых энергий и вступить в реакцию как тепловой атом. Последнее возможно только в том случае, если вероятность реакции при столкновении и число столкновений в высокоэнергетической области достаточно мало.

Условия протекания реакции при максимально допустимой энергии сильно отличаются от условий для небольших энергий. Ограничения,

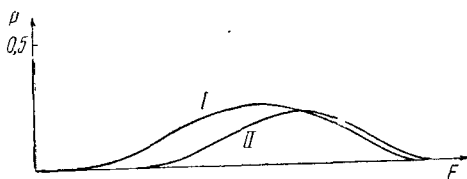


Рис. 1. Эффективность столкновений атомов отдачи трития с органическими молекулами в зависимости от кинетической энергии атомов отдачи трития. (Гипотетический график)

связанные с энергией активации, становятся менее важными, так как обычно всегда имеется избыток энергии. Кроме того, направление реакции больше не контролируется нахождением пути с минимальной энергией, она может происходить намного быстрее и по нескольким направлениям. При увеличении избытка энергии предположение о равновесном распределении энергии по всей молекуле будет все менее и

менее вероятным. При очень высоких энергиях, несмотря на то, что атом трития при соударении с молекулой образует «комплекс», равновесное распределение энергии по всей молекуле может не происходить, и вполне возможно, что в реакциях замещения или других реакциях будет участвовать только часть молекулы независимо от остальной части «комплекса», причем время протекания этой реакции будет порядка или меньше времени колебания одной связи. По-видимому, имеется также промежуточная область энергий, где часть избыточной энергии распределяется по всей молекуле, в этом случае энергия активации будет иметь лишь некоторое влияние на направление реакции.

Если бы мы имели точные сведения о реакциях частиц с высокой кинетической энергией, то можно было бы построить график: вероятность протекания реакции — энергия частицы и рассчитать общую вероятность образования любой молекулы в зависимости от энергии частиц. На рис 1 приведен такой гипотетический график для атомов отдачи трития. Вероятность любой реакции проходит через нулевое значение при энергиях ниже энергии активации и снова принимает нулевое значение при высоких энергиях, когда при столкновении с молекулой атом трития не может образовать устойчивую связь. Максимальная вероятность реакции, протяженность высокоэнергетического участка и формы таких кривых в основном неизвестны. Из рис. 1 можно сделать качественный вывод, что реакция I должна иметь намного большую скорость для тепловых атомов, чем реакция II, вследствие низкой энергии активации. При высоких энергиях атомов отдачи скорости этих реакций будут примерно одинаковы. Однако по данным некоторых работ<sup>3, 10</sup> на распределение атомов отдачи трития среди продуктов реакций начальная энергия атомов отдачи влияния не оказывает.

Так, при действии атомов отдачи трития, полученных по реакции  $\text{Li}^6(n, \alpha)\text{T}$  и  $\text{He}^3(n, p)\text{T}$ , на метан выход активных продуктов почти одинаков. Выход НТ составляет 49,0 и 50,0% и выход  $\text{CH}_3\text{T}$  30,5 и 31,8% соответственно<sup>1, 2, 3</sup>. Следовательно, химические реакции атомов отдачи начинаются после их охлаждения до энергий порядка нескольких электронвольт.

В момент образования атом отдачи трития имеет положительный заряд. Затем, по мере его торможения в среде, происходит многократная перезарядка, и основная часть атомов отдачи трития с энергией в несколько электронвольт нейтрализуется<sup>3-6</sup>. Следовательно, в реакциях участвуют главным образом незаряженные атомы трития.

Для получения органических соединений, меченных тритием, подвергают облучению смесь твердой мелкоизмельченной нерастворимой соли лития с органическими веществами в твердом или жидком состоянии. Соль лития может быть также растворена в органическом веществе. Расчет удельной активности материнского соединения в случае облучения смеси органического соединения с карбонатом лития может быть проведен по следующей формуле<sup>7</sup>.

$$\beta = 10^3 K R P n t$$

где  $R$  — процент вхождения трития в облученное соединение,  $P$  — процент карбоната лития в смеси,  $n$  — поток нейтронов,  $n/\text{см}^2\text{сек}$ ,  $t$  — время облучения, сек.,  $K$  — постоянная.

При потоке  $10^{12} n/\text{см}^2\text{сек}$  можно получить в течение суток удельную активность порядка  $10^5$ — $10^6$  расп/сек.мг. Химическая природа соединений лития, использующихся для получения атомов отдачи трития, не влияет на распределение и выход продуктов реакций атомов отдачи трития<sup>11</sup>.

## 2. Реакции атомов отдачи трития

В табл. 1, 2 и 3 систематизированы литературные данные по распределению трития при действии атомов отдачи на различные соединения.

Из табл. 1 видно, что от 10 до 50% трития образует меченую материнскую молекулу, 30—50% выделяется в виде молекул НТ и 5—25% оказывается в виде более сложных или более простых, чем материнское, органических соединений.

Газообразные продукты реакций горячих атомов трития качественно сходны для большинства веществ, жидкие продукты зависят от строения материнской молекулы, состава облучаемой смеси и условий облучения.

Реакции атомов отдачи трития исследованы на примерах взаимодействия органических соединений различных классов: с предельными, непредельными и ароматическими углеводородами<sup>10, 12, 16</sup>, спиртами<sup>19</sup>, кетонами<sup>19</sup>, эфирами<sup>23</sup>, карбоновыми кислотами<sup>27</sup> и рядом других соединений<sup>7, 22, 25, 26</sup>. Во всех этих соединениях наблюдались одни и те же типы реакций атомов отдачи трития. Из данных по влиянию акцепторов радикалов следует, что для большинства изученных систем больше половины атомов отдачи трития вступают в реакции еще в высокоэнергетической области.

Рассмотрим типы реакций атомов отдачи трития с органическими соединениями на примере бутана в порядке уменьшения их вероятности.

*Реакция отщепления водорода.* Эта реакция протекает главным образом в высокоэнергетической области, так как выход мало зависит от присутствия акцептора радикалов. Небольшая часть образуется и при реакциях тепловых атомов трития.

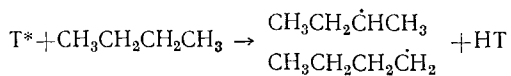


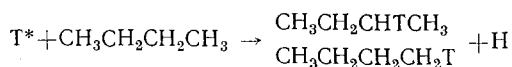
ТАБЛИЦА 1

Продукты реакций атомов отдачи трития, получающихся по реакции  $\text{He}^3 (n, p) \text{T}^3$ , с газообразными органическими соединениями (в случаях, отмеченных \*, тритий получается по реакции  $\text{Li}^6 (n, \alpha) \text{T}^3$  в жидкой фазе)

Облучаемая система	Поток нейтронов на $\text{см}^2 \cdot \text{сек}$	Время облучения	Активные продукты реакции, %							Ссылка на литературу
			$\text{H}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_2\text{H}_4$ $\text{C}_2\text{H}_2$	$\text{C}_3\text{H}_8$	$\text{C}_3\text{H}_6$	$\text{C}_4\text{H}_{10}$ и выше	
$\text{CH}_4$	$5 \cdot 10^{12}$	10 мин	50,0	31,8	7,7	—	—	10,4	—	3
	$2 \cdot 10^9$	96 час	61,7	29,8	2,6	—	—	5,4	—	
	$3 \cdot 10^{12}$	1 час	46,0	31,0	6,8	—	—	14,2	—	4
	$1,2 \cdot 10^{13}$	2 мин	53,5	32,5	—	14,0	—	—	—	7
	$3 \cdot 10^{12}$	1 час	51	33	7,4	—	—	8,9	—	10
$\text{CH}_4 + \text{J}_2$	$5 \cdot 10^{12}$	—	49,0	30,5	11,2	—	—	9,3	—	10
	$5 \cdot 10^{12}$	30 сек	39,1	48,6	5,5	0,3	—	6,5	—	9
	$4 \cdot 10^{12}$	20 мин	28,2	27,5	0,1	—	—	0,4	—	3
	$3 \cdot 10^{12}$	1 час	40	50	Следы	—	—	Следы	—	2
$\text{CH}_4 + \text{NO}$	$1 \cdot 10^{13}$	2 мин	31,5	36,5	Меньше 1		—	—	—	2
$\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$	$3 \cdot 10^{12}$	1 час	28	24	6,3	3,2	14	—	24,1	10
$\text{CH}_4 + \text{H}_2 (13\%)$	$3 \cdot 10^{12}$	1 час	75	20	3,0	—	—	2,3	—	10
$\text{C}_2\text{H}_6$	$5 \cdot 10^{12}$	20 мин	43,4	3,8	27,5	—	9,7	—	15,3	3
$\text{C}_2\text{H}_6$	$3 \cdot 10^{12}$	1 час	43	5	28	—	9,0	—	14,0	2
$\text{C}_2\text{H}_6$	$3 \cdot 10^{12}$	1 час	60	3,2	25	—	5,1	—	7,1	10
$\text{C}_2\text{H}_6^*$	$5 \cdot 10^{12}$	30 сек	41,7	5,4	37,5	4	5,3	—	6,2	2
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{J}_2$	$4 \cdot 10^{12}$	20 мин	40,0	3,6	22,3	—	0,8	—	3,8	3
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{Br}_2$	$3 \cdot 10^{12}$	1 час	42	2,0	37,0	—	—	—	—	2
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4 (10\%)$	$3 \cdot 10^{12}$	1 час	36	2,4	26	3,7	7,7	—	23,1	10
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{He}^4$	$4 \cdot 10^{12}$	1 час	58,8	2,8	11,8	—	7,8	—	18,5	3
$\text{C}_2\text{H}_4$	$3 \cdot 10^{12}$	1 час	16	0,2	2,3	53	1,8	—	26,3	10
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2$	$1 \cdot 10^9$	—	18	Следы	79,0	3,9	—	Следы	—	10
$\text{C}_3\text{H}_8$	$3 \cdot 10^{12}$	1 час	61	2,5	2,4	—	26	—	8,2	10
	$3 \cdot 10^{12}$	1 час	43	4	2,5	—	36,0	—	14,5	2
	$5 \cdot 10^{12}$	5 мин	66,2	3,2	2	1,4	23,0	0,5	3,2	2
	$1 \cdot 10^{12}$	12 час	62,1	5,7	4,4	0,4	21,1	0,4	5,9	11
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{Br}_2$	$3 \cdot 10^{12}$	1 час	50,0	3,0	1,5	—	39,0	0,5	—	11
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_2\text{H}_4$	$3 \cdot 10^{12}$	1 час	41	3,0	5,2	2,5	25	—	23,6	10
$\text{C}_3\text{H}_6$	$2 \cdot 10^9$	40 час	31,2	1,2	—	13	4,5	41	8,2	11
	$3 \cdot 10^9$	144 час	29,6	1,3	—	13,8	3,7	41,7	8,6	11
	$1 \cdot 10^{12}$	12 час	50	3,5	0,5	11,3 11,5	4,6	25,7	3,6	11
$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$						1,5 2,0				
	$1 \cdot 10^9$	—	36,0	2,0	—	15,0	1,0	44,0	—	10

Образование НТ также возможно в результате внутримолекулярного выделения водорода из возбужденной молекулы.

*Реакция замещения атома водорода.* Эта реакция не чувствительна к присутствию акцептора радикалов, и в результате этой реакции макетинская молекула, как правило, сохраняет свою конфигурацию



Реакция замещения не зависит от фазового состояния, в котором происходит стабилизация атомов отдачи водорода. Определение внутримолекулярного и межмолекулярного распределения трития в системе, имеющей атомы водорода в различных положениях, показывает, что замеще-

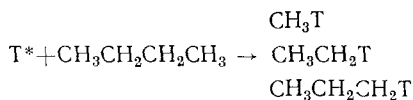
ние происходит для всех типов связи углерод—водород в насыщенных, ненасыщенных и ароматических соединениях и т. д. Замещение водорода во всех положениях происходит беспорядочно, изменение удельной активности данного положения может происходить в результате особых свойств данной молекулы, так, например, орто-положение *цис*-коричной кислоты имеет более низкую активность по сравнению с этим же положением в *транс*-коричной кислоте<sup>25</sup>.

Исследование системы, в которой атом трития имеет возможность реагировать с водородом, находящимся по соседству с насыщенной либо с ненасыщенной углерод—углеродной связью, показывает, что атом отдачи трития реагирует с водородом каждого положения примерно с равной вероятностью<sup>42</sup>, в то время как для тепловых атомов водорода имеется большое различие в скоростях для этих реакций. Вероятность замещения атомов водорода тритием в органических молекулах велика. Эффективность столкновения, по оценке Вольфганга, на несколько порядков выше эффективности столкновения тепловых реакций, что также говорит о протекании этих реакций в высокоэнергетической области. Однако реакции замещения атомами отдачи трития не идут по механизму упругих соударений<sup>48</sup>, что следует из соотношения количества тритированного метана, получающегося из  $\text{CH}_4$  и  $\text{CD}_4$ <sup>32</sup>.

Акт замещения атомом отдачи трития происходит быстро ( $10^{-14}$  сек), за время, сравнимое с временем колебания связи, и возбуждение не всегда успевает распространиться на всю молекулу, благодаря чему происходит локальное нарушение связей, а конфигурация молекул в большинстве случаев сохраняется<sup>20, 22, 23, 45, 46</sup>. Атака атомом отдачи трития молекулы углеводорода, как было сказано, может привести к возбуждению части молекулы. При этом, если атака идет по линии  $\text{C—H}$ -связи или под небольшим углом к ней и при этом происходит разрыв  $\text{C—H}$ , то атом трития соединяется с атомом водорода, образуя  $\text{HT}$ . Если атака идет под большим углом к  $\text{C—H}$ -связи, то после разрыва связи идет образование  $\text{RT}$ <sup>32</sup>.

Недавно<sup>32, 34</sup> была эмпирически подобрана формула, по которой для алифатических углеводородов можно рассчитать соотношение между продуктами, получающимися по I и II типу реакций.

**Реакция замещения группы атомов.** В результате этой реакции образуются меченые продукты деградации исходного вещества, выход которых также не зависит от присутствия акцептора радикалов



Замещение радикала на тритий менее вероятно, чем водорода. При разрыве связи  $\text{C—C}$  тритий соединяется с большей вероятностью с более простым радикалом. Одно из возможных объяснений этого факта было дано в работе<sup>47</sup>. Выход  $\text{RT}$  зависит от числа  $\text{R}$ -групп в облучаемом соединении. Например, выход  $\text{CH}_3\text{T}$  у неопентана выше, чем у изопентана, у последнего выше, чем у *n*-пентана, и ниже всего у циклопентана.

Атомы отдачи трития также способны замещать не только атомы и группы  $\text{H}$  и  $\text{CH}_3$ , но и другие атомы и группы атомов. Было показано, что атом отдачи трития легко замещает группы  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{COOH}$ — $\text{OH}$  и атомы галогенов в соответствующих производных бензойной кислоты<sup>26</sup>.

Иногда можно предположить, что реакция замещения группы атомов является вторичным процессом. При замещении водорода атомом отдачи

ТАБЛИЦА 2

Продукты реакций атомов отдачи трития, получающиеся по реакции  $\text{He}^3 (n, p)^3\text{T}$  с газообразными органическими соединениями
















































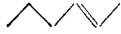
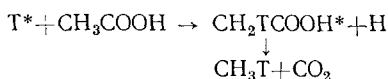
Облучаемая система	Поток нейтронов на $\text{см}^2/\text{сек}$	Время, часы	Активные продукты реакций, %												
			$\text{H}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_2\text{H}_4$ $\text{C}_2\text{H}_2$									
	$1 \cdot 10^9$	138	31,2	2,5	6,2	1,5	12,0	22,1	2,1	3,0	8,6				
+NO	$1 \cdot 10^9$	138	52	1	—	2,3	—	37,5	6	3,5	. . .				
+He <sup>4</sup>	$1 \cdot 10^9$	138	31,0	1,9	8	2,3	13	11,4	1,8	—	27,9	....			
	—	—	62,3	4	4	1,3	1,6	—	0,3	—	26,5				
	$1 \cdot 10^{12}$	12	47	3,4	0,3	3,5	0,9	—	11,9	8,3		2,6	11,9	6,4	
+He <sup>4</sup>	$2 \cdot 10^9$	48	42,6	1,5	2		—	—	14,7	7,2		2,5	21,2	1,7	
+NO	$2 \cdot 10^9$	48	43	2,1	1,2		—	—	17,1	—	—	12	22,6	3,8	
	$1 \cdot 10^{12}$	12	55,6	1,2	5,5		1,1	—	11,2	—	—	2,9	2,6	11,3	
+O <sub>2</sub>	$1 \cdot 10^9$	168	47	2,1	2,3		—	—	17,6	—	—	2,4	1,6	26,8	
	—	—	37,3	3,4	0,8	10,4	—	—	10,4	7,8		26	1,8	1	
+O <sub>2</sub>	—	—	39,2	2	12,5	0,6	—	—	13,4	—	—	29,1	1,1	0,9	
	$1 \cdot 10^9$	168	45	3,5	Следы		—	—	8,2	3,9	—	—	—	—	39
	$1 \cdot 10^9$	168	43,7	2,2	1,5	8,1	0,7	—	10,3	—	—	1,0	—	—	—
	$1 \cdot 10^9$	168	47,5	3,3	0,5	1,5	—	—	6,0	—	—	6,0	0,5	Следы	—
	$1 \cdot 10^9$	168	44,0	3,0	—	1,0 1,0	Следы	—	5,0	—	—	2,0	Следы		10,0
	$1 \cdot 10^9$	168	34,0	5,5	0,2	9,0	0,5	—	0,7	—	—	0,9	5,4	3,5	Следы
	$1 \cdot 10^9$	168	49,0	3,6	Следы	0,4	—	—	0,4	—	—	0,4	3,6	2,1	7,2
	$1 \cdot 10^9$	168	61,0	3,6	—	Следы	—	—	0,9	—	—	—	—	—	—
	$1 \cdot 10^9$	168	55,4	2,0	0,7	8,8	1,0	—	10,5	—	0,6	1,2	—	—	—
	$1 \cdot 10^9$	168	56,4	2,4	0,2	1,8	0,3	—	6,3	—	—	4,5	0,3	Следы	—

ТАБЛИЦА 2 (окончание)

Облучас- мая система	Поток нейтро- нов на см²сек	Время, часы	Активные продукты реакций, %											Ссылка на лите- ратуру	
															
	1·10 <sup>9</sup>	138	7,5	.....											12
+NO	1·10 <sup>9</sup>	138													12
+He <sup>4</sup>	1·10 <sup>9</sup>	138													12
	—	—													13
	1·10 <sup>12</sup>	12	1,2	.....											11
+He <sup>4</sup>	2·10 <sup>9</sup>	48													10
+NO	2·10 <sup>9</sup>	48													11
	1·10 <sup>12</sup>	12	9,3	.....											11
+O <sub>2</sub>	1·10 <sup>9</sup>	168													10
	—	—													13
+O <sub>2</sub>	—	—													10
	1·10 <sup>9</sup>	168													10
	1·10 <sup>9</sup>	168	5,9	24,8	2,0										10
	1·10 <sup>9</sup>	168	7,7	1,5	25,8										10
	1·10 <sup>9</sup>	168	4,0	—	—	28,0	2,0								10
	1·10 <sup>9</sup>	168	16,0	—	—	—	0,5	24,0							10
	1·10 <sup>9</sup>	168	7,6 *	—	—	3,2	21,0	1,0							10
	1·10 <sup>9</sup>	168	—	—	—	—	8,0	—	8,0	14,5	4,0				10
	1·10 <sup>9</sup>	168	—	0,9	—	—	—	—	2,1	—	—	1,8	1,5		10
	1·10 <sup>9</sup>	168	—	0,4	0,3	—	—	—	4,5	—	—	15,0	1,8	1,8	10

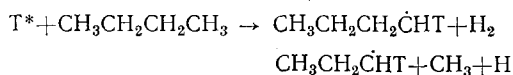
третия в материнской молекуле получается возбужденная молекула, которая затем распадается с отщеплением той или иной группы атомов. Например, реакции атомов отдачи третия с карбоновыми кислотами идут через образование и распад возбужденной молекулы:



С увеличением длины цепи уменьшается выход продуктов разложения, так как возбуждение гасится внутри молекулы<sup>8, 27, 37</sup>.

Было показано<sup>26, 49, 56</sup>, что в некоторых случаях, выход меченых продуктов реакций замещения зависит от энергии связи С—Х. Выход меченых продуктов увеличивается с уменьшением прочности связи С—Х.

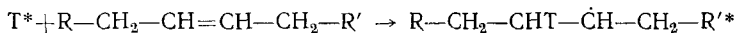
*Реакция замещения двух групп атомов.* Эта реакция происходит с образованием меченого радикала:



В результате этой реакции от материнской молекулы могут быть отщеплены либо два атома водорода, либо один атом водорода и алкильная группа. Образующийся радикал может быть либо захвачен акцептором радикалов, либо в отсутствие акцептора радикалов разложиться с образованием меньшего радикала и олефина с разрывом связи С—С.

Выход продуктов, получающихся по этим реакциям, обычно невелик<sup>34, 35</sup>.

*Реакция присоединения.* Меченый радикал также образуется при реакции атомов отдачи третия с непредельными углеводородами:



При этом образуются возбужденные радикалы, которые распадаются с образованием двух или трех фрагментов с меньшим числом атомов углерода, чем в материнской молекуле<sup>12, 34</sup>. Фрагменты сохраняют строение материнской молекулы и получают в результате разрыва какой-либо одной связи. Все выходы продуктов реакций атомов отдачи третия с алкенами показаны в табл. 2. Они подтверждают правильность механизма, предложенного Рейсом<sup>51</sup> и Мак Несби<sup>52</sup> для разложения горячих радикалов. С ростом молекулярного веса алкена, как и для алканов, растет выход НТ и падает выход материнского соединения.

При реакциях горячих атомов третия с непредельными циклическими соединениями — циклогексеном и циклогексадиенами — основными продуктами, кроме материнского соединения и водорода, являются продукты гидрирования. Из циклогексена получается циклогексан, а из циклогексадиенов, в основном, циклогексен.

В противоположность олефинам с открытой цепью вероятность разрыва С—С связи циклогексена и циклогексадиенов при присоединении атома отдачи третия по двойной связи меньше (табл. 4)<sup>17</sup>.

Из циклогексадиенов в большом количестве также получается меченый бензол, при этом большое количество бензола получается в результате радиолитического разложения циклогексадиенов.

Атомы отдачи третия способны также присоединяться к ароматической связи<sup>16</sup>. При этом из бензола образуется меченый циклогексадиенильный радикал, который впоследствии превращается в циклогекса-



ТАБЛИЦА 3

Продукты реакций атомов отдачи трития, получающиеся по реакции  $\text{Li}^6 (\beta, \alpha) \text{T}$ , с твердыми и жидкими органическими соединениями

Облучаемое соединение	Интенсивность потока, $n/\text{см}^2\text{сек}$	Время облучения	Активные продукты	Радио-химический выход, %	Удельная активность, $\mu\text{к}/\text{г}$	Ссылки на литературу
Бензол + $\text{Li}_2\text{CO}_3$	$3-4 \cdot 10^{12}$	30 мин.	Бензол Циклогексадиен-1,4 Циклогексадиен-1,3 $\text{C}_6$ линейный	26 2,5 1,2 0,3	28	16
Бензол — $d_6$ + $\text{Li}_2\text{CO}_3$	$3-4 \cdot 10^{12}$	30 мин.	Бензол — $d_6$ Циклогексадиен-1,4 Циклогексадиен-1,3 $\text{C}_6$ линейный	24,2 2,6 1,1 0,2	26	16
Бензол + $\text{LiC}_2\text{H}_5$	$3-4 \cdot 10^{12}$	30 мин.	Бензол Циклогексадиен-1,4 Циклогексадиен-1,3 $\text{C}_6$ линейный	52 5,2 2,6 1	1,7	16
Клатрат бензола	$3-4 \cdot 10^{12}$	30 мин.	Бензол Циклогексадиен-1,4 Циклогексадиен-1,3	42,5 Следы Следы	100	16
Циклогексан	$3-4 \cdot 10^{12}$	30 мин.	Циклогексан	10	8	17
Циклогексен	$3-4 \cdot 10^{12}$	30 мин.	Циклогексен	11	10	17
Циклогексадиен-1,4	$3-4 \cdot 10^{12}$	2 часа	Циклогексан Циклогексадиен-1,4 Циклогексадиен-1,3 Циклогексен	9 17 5 15	90 60 65 330	17 17 17 17
Циклогексадиен-1,3	$3-4 \cdot 10^{12}$	2 часа	Бензол Циклогексадиен-1,3 Циклогексадиен-1,4 Циклогексен	29 3,3 2,6 14,1	60	17 17
Метилциклоксан (ж) $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_3$	$4 \cdot 10^{12}$	5 часов	Бензол $\text{H}_2 + \text{CH}_4$ $\text{C}_6\text{H}_{12}$ $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_3$	29,0 60,9 3,9 35,2		17
Циклогексанол (ж) $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	$4 \cdot 10^{12}$	5 часов	$\text{H}_2 + \text{CH}_4$ $\text{C}_6\text{H}_{12}$ $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	66,3 3,9 29,8		17
Циклогексиламин $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$	$4 \cdot 10^{12}$	5 часов	$\text{H}_2 + \text{CH}_4$ $\text{C}_6\text{H}_{12}$ $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$ $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_3$	61,9 5,3 32,8 40		
$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_3$	$9 \cdot 10^{11}$	97 часов	$\text{CH}_3\text{OH}$	23	220	18
$\text{CH}_3\text{OH}$ (ж)	$1,8 \cdot 10^{12}$	1 час	$\text{H}_2$	51,4	1,3	19
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (ж)	$1,8 \cdot 10^{12}$	2 часа	$\text{CH}_4$ $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$ $\text{C}_6\text{H}_8 + \text{C}_4\text{H}_{10}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и др. жидкие продукты	3,5 1,7 0,4 20	2,2	
$\text{CH}_3\text{COSCH}_3$ (ж)	$1,8 \cdot 10^{12}$	2 часа	$\text{CH}_3\text{COSCH}_3$ $\text{CH}_3\text{CHO}$	24 9,1	2,9	19
$\text{CH}_3\text{COSCH}_3$ (тв.)	$4 \cdot 10^{12}$	1 час	$\text{CH}_3\text{COSCH}_3$ $\text{CH}_3\text{CHO}$ $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ $\text{CH}_3\text{COSCH}_3$	24 5 1,7 25	3,6	19
$\text{CH}_3\text{COSCH}_3$ (ж) + 30% $\text{H}_2\text{O}$	$1,8 \cdot 10^{12}$	1 час	$\text{CH}_3\text{CHO}$ $dl\text{-CH}_3\text{CH}-$ $-(\text{NH}_2)\text{COOH}$	7,5 $\geq 0,5$	1,2	19
14% водный раствор $L(+)\text{CH}_3\text{CH}-$ $-(\text{NH}_2)\text{COOH}$ (тв.)	$1,8 \cdot 10^{11}$	24 часа	$dl\text{-CH}_2-$ $-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	$\geq 12$		20
$dl$ -треонин	$2,5 \cdot 10^{11}$	17 часов	$dl$ -треонин Аллотреонин Глицин	— — —	82 108 11	20 42
Глюкоза (тв.)	$6 \cdot 10^9$	65 часов	Глюкоза	10	3	21
Глюкоза (тв.)	$1,8 \cdot 10^{12}$	24 часа	Глюкоза	22	266	22

ТАБЛИЦА 3 (продолжение)

Облучаемое соединение	Интенсивность потока, $\mu\text{C}/\text{м}^2\text{сек}$	Время облучения	Активные продукты	Радио-химический выход, %	Удельная активность, $\mu\text{C}/\text{г}$	Ссылки на литературу
48%-раствор глюкозы в воде	$1,8 \cdot 10^{12}$	24 часа	Глюкоза	1	1,7	22
Галактоза (тв.)	$1,8 \cdot 10^{12}$	27 часов	Галактоза	12	11,3	21
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_3\text{H}_7$	$1 \cdot 10^{12}$	118 часов	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_3\text{H}_7$	16,8	0,188	23
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_3\text{H}_7$	$1 \cdot 10^{12}$	153 часа	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_3\text{H}_7$	10,2	0,217	23
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$1 \cdot 10^{12}$	72 часа	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	25	90	24
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$1 \cdot 10^{12}$	168 часов	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	16	150	25
<i>o, m, p</i> - $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	$5 \cdot 10^{12}$	2 часа	$\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	32—35	21,7	26
<i>o, m, p</i> - $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	$5 \cdot 10^{12}$	2 часа	$\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	27—29	1,6	26
<i>o, m, p</i> - $\text{ONC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	$5 \cdot 10^{12}$	2 часа	$\text{ONC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	43—31	26,7	26
<i>o, m, p</i> - $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	$5 \cdot 10^{12}$	2 часа	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	32	20	26
<i>o, m, p</i> - $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	$5 \cdot 10^{12}$	2 часа	$\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	36—42	26,7	26
<i>om</i> - $\text{JC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	$5 \cdot 10^{12}$	2 часа	$\text{JC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	33—36	23,3	26
<i>o, m</i> - $\text{FC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	$5 \cdot 10^{12}$	2 часа	$\text{FC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	44—57	36,7	26
<i>o, p</i> - $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	$5 \cdot 10^{12}$	2 часа	$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	42—49	31,7	26
Фенилпропионовая кислота	$5 \cdot 10^{12}$	2 часа	Фенилпропионовая кислота	35	23,3	25
Малеиновая кислота	$5 \cdot 10^{12}$	2 часа	Малеиновая кислота	10	6,7	25
Фумаровая кислота	$5 \cdot 10^{12}$	2 часа	Фумаровая кислота	12	8,3	25
<i>Цис</i> -коричная кислота	$5 \cdot 10^{12}$	2 часа	<i>Цис</i> -коричная кислота	15	10	25
<i>Транс</i> -коричная кислота	$5 \cdot 10^{12}$	2 часа	<i>Транс</i> -коричная кислота	30	18,3	25
Na-соль <i>транс</i> -коричной кислоты	$1,3 \cdot 10^{12}$	8 часов	Na-соль <i>транс</i> -коричной кислоты + <i>транс</i> -коричная кислота	27	20	25
Уксусная кислота	$1,7 \cdot 10^{12}$	1 час	Уксусная кислота	18	1,7	27
Пропионовая кислота	$2-4 \cdot 10^{12}$	1 час	Пропионовая кислота	33		
			$\text{H}_2$	13		
			$\text{CH}_4$	22		27
			$\text{H}_2$	43		
			$\text{CH}_4$	2,1		
			$\text{C}_2\text{H}_6$	7,5		
<i>n</i> -Масляная кислота	$2-4 \cdot 10^{12}$	1 час	<i>n</i> -Масляная кислота	27		
			$\text{H}_2$	49		
			$\text{CH}_4$	2,6		
			$\text{C}_3\text{H}_8$	3,7		
<i>i</i> -Масляная кислота	$2-4 \cdot 10^{12}$	1 час	<i>i</i> -Масляная кислота	26		27
			$\text{H}_2$	47		
			$\text{CH}_4$	4,7		
			$\text{C}_3\text{H}_8$	3,3		
<i>n</i> -Валерьяновая кислота	$2-4 \cdot 10^{12}$	1 час	<i>n</i> -Валерьяновая кислота	20		27
			$\text{H}_2$	65		
			$\text{CH}_4$	2,0		
			$\text{C}_4\text{H}_{10}$	2,2		
<i>i</i> -Валерьяновая кислота	$2-4 \cdot 10^{12}$	1 час	<i>i</i> -Валерьяновая кислота	33		27
			$\text{H}_2$	48		
			$\text{CH}_4$	4,5		
			<i>i</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2$	2,1		
<i>Трет.</i> -Валерьяновая кислота	$2-4 \cdot 10^{12}$	1 час	<i>Трет.</i> -валерьянбвая кислота	20		27
			$\text{H}_2$	43		
			$\text{CH}_4$	9,6		
			втор.- $\text{C}_4\text{H}_{10}$	6,8		
<i>n</i> -Капроновая кислота	$2-4 \cdot 10^{12}$	1 час	<i>n</i> -Капроновая кислота	27		27
			$\text{H}_2$	46		
			$\text{CH}_4$	1,3		
			$\text{C}_5\text{H}_{12}$	0,9		

ТАБЛИЦА 3 (окончание)

Облучаемое соединение	Интенсивность потока, $n/cm^2сек$	Время облучения	Активные продукты	Радио-химический выход, %	Удельная активность, $\mu k/g$	Ссылка на литературу
Трет.-капроновая кислота	$2-4 \cdot 10^{12}$	1 час.	Трет.-капроновая кислота	33		27
			$H_2$	34		
			$CH_4$	2,8		
			Втор.- $C_5H_{12}$	0,8		
Фенилуксусная кислота	$7 \cdot 10^{12}$	2 часа	$C_6H_5CH_2COOH$	30	33	28
Никотиновая кислота	$2 \cdot 10^{12}$	48 часов	Никотиновая кислота	6	150	29
Никотиновая кислота	$1 \cdot 10^{12}$	72 часа	Никотиновая кислота	23	100	30
o-Толуидиновая кислота	$1 \cdot 10^{12}$	72 часа	o-Толуидиновая кислота	25	100	30
Салициловая кислота	$1 \cdot 10^{12}$	72 часа	Салициловая кислота	31	100	30
Диметиловый эфир	$3 \cdot 10^{12}$	48 часов	$H_2$	77		31
			$CH_4$	4		
			$CH_3OCH_3$	16		
			$C_2H_5OCH_3$	3,2		
$H_2O$ (ж)	$2 \cdot 10^9$	144 часа	$H_2$	10		35,38
			$H_2O$	90		
$H_2O$ (г)	$2 \cdot 10^9$	144 часа	$H_2$	4		35,38
			$H_2O$	96		
$H_2O$ (г)+ $He^4$	$2 \cdot 10^9$	144 часа	$H_2$	2		35,38
			$H_2O$	98		
$H_2O$ (г)+ $NO$	$2 \cdot 10^9$	144 часа	$H_2$	4		35,38
			$H_2O$	96		
$H_2O$ (г)+ $O_2$	$2 \cdot 10^9$	144 часа	$H_2$	1,5		35,38
			$H_2O$	98,5		
$\alpha$ -Метилглюкозид	$2 \cdot 10^{12}$	24 часа	$\alpha$ -Метил-глюкозид		100	7
2-Метил-2- <i>n</i> -пропил-1,3-пропиндиол-дикарбонат	$2 \cdot 10^{12}$	72 часа	2-Метил-2- <i>n</i> -пропил-1,3 пропиндиолди-карбонат	6	50	7
Диацетон глюкоза	$2 \cdot 10^{12}$	24 часа	Диацетон глюкоза		100	7
Диэтилмеркапталъ глюкоза	$2 \cdot 10^{12}$	24 часа	Диэтилмеркапталъ глюкоза		100	7

ТАБЛИЦА 4

Данные по внедрению атомов отдачи трития в циклические углеводороды (поток нейтронов  $4 \cdot 10^{12} n/cm^2сек$ ). Активность материнского соединения принята за 100. Время облучения 5—10 часов в присутствии  $Li_2CO_3$

Облученное вещество	Активность продуктов реакций, %							
	цикло-гексан	цикло-гексен	цикло-гексадиен-1,4	цикло-гексадиен-1,3	бензол	метил-цикло-гексан	метил-циклопента	гексены и гексаны
Циклогексан	100	5	—	—	2	5	6	25
Циклогексен	71	100	—	—	5	—	19	24
Циклогексадиен-1,4	39	92	100	32	175	—	—	—
Циклогексадиен-1,3	30	425	80	100	875	—	—	—
Бензол	—	1	11	5	100	0	0	0

диен-1,4 или 1,3. Так как эти вещества образуются без радиолитических носителей, то они обладают большой удельной активностью и их получение представляет большой интерес. Продукты, получающиеся в результате раскрытия бензольного кольца, имеют очень небольшой выход (табл. 4).

Относительные выходы по этим типам реакций приведены на примере алканов, спиртов и ацетона в табл. 5 и 6.

ТАБЛИЦА 5

Доля атомов отдачи трития, реагирующих с молекулами спиртов и ацетона по различным типам реакций

Тип реакции	Активность в соединениях, %		
	$C_2H_5OH$	$CH_3OH$	$(CH_3)_2O$
Замещение неактивного водорода на тритий	22	23	25
Замещение подвижного водорода на тритий	20	29	12
Замещение группы $CH_3$ на тритий	1	—	9
Образование альдегида из спирта	2	1	—
Образование альдегида из ацетона	—	—	1

ТАБЛИЦА 6

Выход меченых продуктов при взаимодействии атомов отдачи трития с алканами. (Выход меченого материнского соединения принят за единицу)

Меченое соединение	Тип реакции	Исходные соединения								
		метан	этан	пропан	<i>n</i> -бу-тан	<i>i</i> -бу-тан	<i>n</i> -пен-тан	<i>i</i> -пен-тан	нео-пен-тан	<i>n</i> -гек-сан
НТ	Отщепление Н	1,0	1,82	1,97	1,99	1,92	2,37	2,03	1,40	3,28
Материнское соединение	Замещение Н	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Низшие алканы	Замещение алкильной группы	—	0,12	0,15	0,15	0,17	0,19	0,21	0,23	0,31
Метилиодид (первоначально $CH_3I$ ) в присутствии иода	Замещение алкильной группы + Н атом или + 2Н атома	0,12	0,14	0,06	0,09	0,05	0,08	0,09	0,09	0,07
Алкен (первоначально радикал)	Алкильная группа + Н атома	—	0,11	0,08	0,08	0,09	0,10	0,09	0,05	0,12
Продукты изомеризации и синтеза	—	—	0,03	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02

### 3. Влияние различных факторов на выход меченых соединений

**Влияние акцептора радикалов.** В качестве акцептора радикалов в газовой фазе используют обычно пары иода, брома, окись азота, кислород и др. В табл. 7 на примере реакции метана с атомами отдачи трития показано, что эти акцепторы радикалов обладают одинаковой эффективностью<sup>9</sup>.

Из табл. 7 также видно, что даже небольшие количества акцептора радикалов сильно влияют на выход отдельных продуктов. Выход меченых углеводородов с большим молекулярным весом, чем метан (например, этан, пропан, бутан и т. д.), при давлении акцептора радикалов выше 1 мм резко падает, а выход меченого галоидметила остается постоянным. На выход меченого метана присутствие акцептора радикалов не влияет заметным образом. Выход НТ сначала резко падает, но при давлении акцептора радикалов более 1 мм падает очень медленно. Аналогичная картина наблюдается в присутствии кислорода при действии атомов отдачи трития на диметилвый эфир<sup>4</sup>.

В работе<sup>27</sup> было изучено влияние концентрации  $J_2$  на выход меченых продуктов при облучении жидкой уксусной кислоты.

При концентрации иода ниже  $10^{-4}$  распределение трития среди газобразных продуктов мало зависит от концентрации иода. Однако при

ТАБЛИЦА 7

Реакция атомов отдачи трития с метаном в присутствии акцептора радикалов

Акцептор радикалов	Температура, °С	Давление акцептора радикалов	Выход меченых продуктов, %			
			HT	CH <sub>3</sub> T	CH <sub>2</sub> TX	>C <sub>1</sub>
Br <sub>2</sub>	Выше комнатной	0	0,535	0,325	0	0,14
Br <sub>2</sub>	~ -100	~0,01	0,42	0,32	0,018	0,11
Br <sub>2</sub>	~ -60	~0,6	0,37	0,345	0,042	0,015
J <sub>2</sub>	Выше комнатной	~1	0,35	0,32	0,020	<0,01
Br <sub>2</sub>	~ -45	2-2	0,32	0,36	0,037	<0,01
NO	Выше комнатной	~9	0,315	0,365	...	<0,01
Br <sub>2</sub>	~ -15	~20	0,29	0,33	0,045	<0,01
Br <sub>2</sub>	Выше комнатной	>20	0,23	0,30	0,042	<0,01


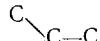
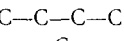


ТАБЛИЦА 8

Влияние водорода на выход меченых продуктов, получающихся при облучении системы  $\text{He}^3 + \text{CH}_4 + \text{H}_2$  (% от общей наблюдаемой активности). Во всех образцах парциальное давление  $\text{CH}_4$  равнялось 500—600 мм  $\text{He}^3$ —6 мм

Меченые продукты	Парциальное давление Н <sub>2</sub>					Меченые продукты	Парциальное давление Н <sub>2</sub>				
	0,3	0,9	5,3	9,3	12,3		0,3	0,9	5,3	9,3	12,3
	Выход продуктов, %						Выход продуктов, %				
Н <sub>2</sub>	50	52	65	75	74	С <sub>5</sub>	0,3	0,5	0,2	0,2	0,2
СН <sub>4</sub>	34	32	26	20	20	С <sub>5</sub>	1,0	1,1	0,6	0,3	0,4
С <sub>3</sub> Н <sub>6</sub>	7,5	7,4	4,1	3,0	2,8	С <sub>6</sub>	—	0,5	0,2	—	0,2
С <sub>3</sub> Н <sub>8</sub>	3,3	2,0	1,7	1,0	0,9	С <sub>6</sub>	—	0,7	0,2	—	0,3
<i>i</i> -С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub>	1,0	1,0	0,5	0,4	0,3	С <sub>7</sub>	—	1,0	1,1	—	0,3
<i>n</i> -С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub>	1,0	1,1	0,7	0,4	0,4						

ТАБЛИЦА 9

Влияние времени облучения на выход меченых продуктов реакции атомов отдачи трития с циклопропаном. (Образцы содержали 750 мм циклопропана, 2 мм  $\text{He}^3$  и облучались потоком нейтронов  $\sim 10^9 \text{ н/см}^2 \text{сек}$ . Активность циклопропана принята за 100)

Время облучения, часы	138	48	24	8	4	2	Время облучения, часы	138	48	24	8	4	2
% разложения исходного вещества	0,2	0,07	0,03	0,01	0,007	0,003	% разложения исходного вещества	0,2	0,07	0,03	0,01	0,007	0,003
Меченые продукты	Активность, %						Меченые продукты	Активность, %					
	100	100	100	100	100	100		13	14	16	21	7	29
HT	141	138	147	140	153	150		39	30	25	15	7	9
CH <sub>3</sub> T	11	9	—	—	—	—		30	28	26	22	—	—
C—C	28	22	22	16	11	33		3	4	4	3	2	—
C≡C	7	10	10	10	12	—							
C≡C	2	2	2	—	—	—							
C—C—C	54	48	44	37	20	23							
C—C=C	9	15	22	31	49	54							

больших концентрациях  $\text{J}_2$  выход углеводородов, кроме выхода метана, заметно уменьшается, но не до нуля. Даже при такой высокой концентрации  $\text{J}_2$ , как  $10^{-2} \text{ M}$ , когда иод остается в свободном состоянии и после облучения, наблюдается образование значительного количества этана. Очевидно, это связано с тем, что часть радикалов переходит из жидкой фазы в газовую фазу, где и стабилизируются в устойчивые химические соединения путем присоединения атома водорода. Выход меченого материнского соединения не зависит от концентрации иода.

При изучении влияния дифенилпикрилгидразида (ДФПГ) на выход меченых продуктов гидрирования бензола при облучении жидкого бензола вместе с карбонатом лития в работе<sup>16</sup>, было показано, что выход продуктов гидрирования бензола с ростом концентрации ДФПГ падает.

Из всех приведенных примеров видно, что присутствие акцепторов радикалов, как правило, не влияет на выход меченых продуктов, которые получают по реакциям замещения тритием водорода или группы

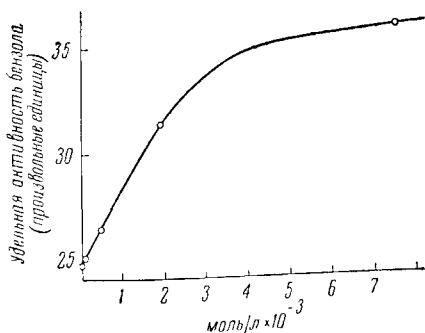
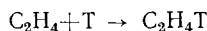
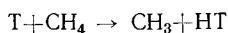


Рис. 2. Зависимость удельной активности бензола от концентрации йода

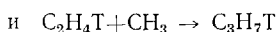
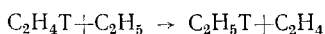
Зауер<sup>10</sup> в качестве акцептора радикалов при изучении реакций атомов отдачи трития с метаном, этаном и пропаном применил этилен. В случае использования этилена, как и галогенов в качестве акцептора радикалов также происходит падение выхода меченого водорода. Здесь можно предположить, что реакция тепловых атомов трития с этиленом



будет успешно конкурировать с реакцией отщепления водорода



Тот факт, что выход меченого этана, полученного из этана, и меченого пропана, полученного из пропана, не меняется в присутствии этилена, еще раз подтверждает, что эти продукты образуются полностью по реакциям замещения горячим атомом трития водорода в исходной молекуле. Можно было бы ожидать, что 8%-ное содержание этилена при облучении этана и пропана должно понизить выход меченых молекул этих соединений, хотя бы из-за простого эффекта разбавления, но на самом деле этот выход остается постоянным. В таком случае остается предположить, что получающийся радикал  $\text{C}_2\text{H}_4\text{T}$  может привести к образованию меченых исходных молекул, например, по схеме:



Реакции, по которой образовался бы из этильного радикала меченый метан, нет, и поэтому его выход в присутствии этилена падает.

В противоположность галогеновым акцепторам радикалов, которые связывают атомы трития в виде галогидоводорода и которые не иденти-

атомов. Однако не всегда вещества, относящиеся к типу акцепторов радикалов, уменьшают выход меченых продуктов. Так, например, при исследовании реакций атомов отдачи трития с бензолом в присутствии йода было показано<sup>40</sup>, что выход меченого бензола возрастает примерно в 1,5 раза по сравнению с чистым бензолом. Авторы объясняют наблюдаемый эффект образованием межмолекулярного комплекса бензол—йод, который способствует отводу энергии от возбужденной меченой молекулы бензола. Зависимость выхода меченого бензола от концентрации йода показана на рис. 2.

фицируются при анализе облученной смеси при помощи газовой хроматографии, этилен связывает атомы трития в виде радикала  $C_2H_4T$ , продукты реакции которого легко обнаруживаются методом газовой хроматографии. В присутствии этилена выход высших углеводородов меняется мало по сравнению с действием галогенов, которые резко снижают выход этих молекул.

Водород легко вступает в некоторые ионно-молекулярные реакции и поэтому до некоторой степени может служить акцептором ионов и препятствовать образованию «высших» продуктов. Так как водород всегда образуется при облучении органических соединений, то необходимо проверить влияние водорода. С этой целью была изучена система  $He^3 + CH_4 + H_2$ <sup>10</sup>. Данные табл. 8 показывают, что резкого изменения в выходах меченых соединений не происходит при добавлении к метану 20%  $H_2$ . Уменьшение выхода  $CH_3T$  можно объяснить за счет образования НТ по реакции горячих атомов трития с  $H_2$ , за счет большей замедляющей эффективности  $H_2$ , чем  $CH_4$ , и за счет обмена тепловых атомов Т с  $H_2$ . Все эти факторы увеличивают выход меченого водорода. Уменьшение наполовину выхода продуктов синтеза можно объяснить за счет уменьшения удельной активности НТ, если предположить, что молекулы НТ участвуют в синтезе более сложных молекул.

Если акцепторы радикалов добавлять в систему после облучения, то выход меченых продуктов остается без изменения<sup>3</sup>.

*Влияние инертных разбавителей.* Введение в систему органическое вещество — атом отдачи трития инертных веществ, например, в газообразной фазе  $He^4$ , Ne, Ar, Kr и т. п., приводит к подавлению горячих реакций и происходит лишь образование продуктов тепловых процессов, т. е. в первую очередь падает выход материнского соединения<sup>3, 22</sup>. Эффективность замедления горячих атомов трития уменьшается при замене инертного газа от гелия к ксенону. Эти данные подтверждают, что атомы отдачи трития взаимодействуют с метаном по «горячим» реакциям. Инертные газы влияют на выход меченых продуктов не только как разбавители, поскольку образцы с одинаковой мольной долей одного из этих газов дают различные выходы меченых продуктов, причем выход уменьшается от Xe к He. В этом же направлении возрастает и замедляющая способность инертных газов. При взаимодействии атомов отдачи трития с газообразной смесью ацетилена и пропана в присутствии гелия отношение удельной активности ацетилена к удельной активности пропана линейно растет с ростом относительной концентрации гелия. Это связано с тепловыми процессами внедрения трития в ацетилен.

Если одновременно с замедлителем в системе присутствует акцептор радикалов, то выход меченых органических продуктов уменьшается еще больше. При действии атомов отдачи трития на метан в присутствии гелия и брома выход меченого метана составил всего 1%, выход НТ  $\sim 5 \pm 5\%$ , а высшие углеводороды отсутствовали<sup>3</sup>. Выход высших углеводородов в отсутствие акцептора радикалов увеличивается с уменьшением молярной доли материнского соединения.

Замедление горячих атомов трития может происходить на стенках ампул, в которых проводится облучение смесей, поэтому размеры ампулы могут влиять на выход меченых продуктов. Для выяснения этого вопроса было исследовано действие атомов отдачи трития на метан в ампуле, заполненной кварцевым порошком. Однако в этих опытах<sup>3</sup> выход меченого метана возрос лишь до 37%, что лежит в пределах ошибок опытов (см. табл. 1).

Вполне возможно, что для других систем присутствие кварцевого порошка может заметно повлиять на выход меченых продуктов. Так, было показано<sup>30</sup>, что при радиоллизе *n*-пентана в присутствии окиси кремния выход отдельных продуктов сильно увеличивается.

*Влияние температуры и фазового состояния исходного вещества на выход меченых соединений.* Существенной зависимости выхода меченых продуктов от температуры в пределах от 0 до 200° не наблюдается<sup>3</sup>.

Дальнейшее увеличение температуры, очевидно, должно оказать влияние на распределение трития среди меченых продуктов, особенно это относится к облучению более сложных молекул, чем молекулы метана. Так, известно, что при радиоллизе пентана в газовой фазе при температуре выше 230° начинают идти цепные реакции крекинга. Например, выход низкомолекулярных углеводородов (до C<sub>5</sub>) при температуре 400° равен ~2000 мол/100 еВ, т. е. в ~10<sup>3</sup> раз превышает выход при комнатной температуре<sup>31</sup>.

Изменение фазового состояния облучаемого вещества не сказывается на качественном составе продуктов реакции атомов отдачи трития, но заметным образом влияет на их выход, что видно на примере облучения жидкого и газообразного метана и этана (см. табл. 1).

При исследовании реакций атомов отдачи трития с *транс*-бутеном-2 и *транс*-гексеном-2 наблюдалось значительное снижение в выходах олефинов при переходе от газовой к жидкой фазе<sup>54, 55</sup>. При взаимодействии атомов отдачи трития с циклическими углеводородами в жидкой и твердой фазах также наблюдалось увеличение выхода меченых молекул материнских веществ<sup>50</sup>.

Исследование реакции атомов отдачи трития с ацетоном в газовой, жидкой и твердой фазах показали, что распределение трития среди продуктов не зависит от фазы. Однако выход меченых продуктов заметно меняется при переходе от жидкой к газовой фазе в случае воды.

Таким образом, замещение по горячим и надтепловым реакциям является основной реакцией горячих атомов трития, независимо от фазового состояния системы. В конденсированной фазе, однако, более тесная упаковка атомов и молекул делает возможным поглощение средой избытка энергии и количества движения от активированного комплекса, получающегося при столкновении. Кроме того, радикалы и атомы, получающиеся при диссоциации промежуточного комплекса, который имеет слишком высокую внутреннюю энергию, чтобы образовывать прямо стабильное соединение, могут удерживаться вместе в клетке окружающих молекул и, таким образом, вновь соединиться, образуя меченое соединение. Эти явления объясняют более высокую активность материнского соединения в жидкой фазе по сравнению с газовой.

Переход от жидкой к твердой фазе также существенно не влияет на распределение трития в продуктах. Несмотря на то, что механизм взаимодействия в обеих конденсированных средах одинаков, изучение относительно более сложных систем вскрывает некоторые новые и интересные явления. Работы по облучению тритием глюкозы и большого числа более крупных молекул показывают, что примерно 20% трития замещает водород в С—Н связях материнской молекулы. Отсюда следует, что реакции атомов отдачи трития в конденсированных системах могут рассматриваться как специфичные реакции замещения или присоединения, которые более вероятны, чем случайное соединение с радикалами, образованными в конце пробега. Если бы в конце трека энергия отдачи была больше, чем это требуется на проведение реакции горячего замещения, то довольно трудно предполагать, что такая большая молекула, как глюкоза, при внедрении трития осталась бы без из-



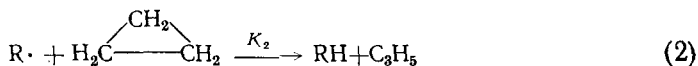
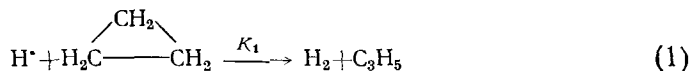
менения. Эти наблюдения находятся в согласии с расчетами Роуланда и Вольфганга, которые показали, что атом отдачи трития имеет относительно большой средний пробег и не улавливается в растворителе до тех пор, пока его энергия не будет очень низкой. Это означает, что в конце трека будет образовано очень небольшое количество радикалов.

**Влияние радиолиза.** В результате радиолиза происходит разложение материнского вещества, при этом образуются радикалы и молекулы новых веществ. Радикалы и молекулы принимают участие в химических реакциях стабилизации атомов отдачи. В результате этого выход продуктов, содержащих тритий, и распределение трития внутри молекул сильно зависят от радиолиза, сопровождающего процесс стабилизации атомов отдачи. Меченые молекулы, в свою очередь, подвергаются радиолитическому превращению. Источником радиолитического воздействия являются:  $\gamma$ -излучение ядерного реактора и ядра отдачи водорода, гелия и трития. Наибольший вклад в радиолиз в большинстве случаев вносится ядрами отдачи, в случае получения ядер отдачи из  $\text{He}^3$  при каждом акте высвобождается 0,765 MeV. Если сопутствующее  $\gamma$ -излучение можно каким-то образом варьировать, то влияние ядер отдачи трудно изменить. Влияние радиолиза на меченые соединения будет увеличиваться по мере увеличения экспозиции облучения и может быть установлено варьированием времени облучения или интенсивности нейтронного потока. Образцы, в которых материнское соединение разложилось на 10—20%, будут иметь значительный процент радиолитических примесей, и распределение трития может сильно отличаться от первоначального распределения, полученного при небольшом разложении материнского соединения.

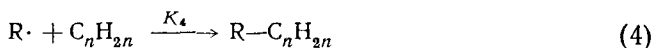
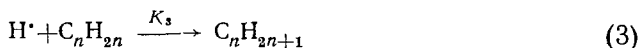
Этот эффект особенно заметен для некоторых образцов, например для алканов, которые довольно инертны к реакциям с возбужденными атомами и радикалами. В этом случае примеси, образующиеся в результате радиолиза, будут играть важную роль в конечном распределении трития.

В табл. 9 на примере циклопропана показано изменение распределения активности от времени облучения.

Из табл. 9 видно, что образующиеся по реакциям горячих атомов трития меченые ненасыщенные соединения быстро насыщаются при взаимодействии с атомами водорода, и тепловые атомы трития предпочтительнее реагируют с олефинами, получающимися при радиолизе циклопропана. В начале облучения основными реакциями будут реакции отщепления водорода:



Но с увеличением времени облучения начинают накапливаться продукты реакций, и атомы и радикалы могут также реагировать и с ними.



В этом случае действительное направление реакции будет зависеть от относительных скоростей индивидуальных реакций (1)—(4) для различных радикалов.

Из табл. 9 видно, что сумма относительных выходов пропилена и пропана примерно постоянна при изменении времени облучения в 70 раз, хотя выход индивидуальных продуктов при этом заметно изменяется. Этот факт может служить доказательством в пользу предположения, что пропилен реагирует с водородом с образованием радикала пропила по реакции (3), т. е. из ненасыщенных соединений образуются насыщенные. Сумма выходов этана и этилена также почти постоянна при различном времени облучения. Исходя из предположений, что: 1) атомы водорода и олефины получаются непрерывно при облучении циклопропана, 2) олефины исчезают только при взаимодействии с атомами водорода до реакции (3) с последующим отрывом атомов водорода, 3) атомы водорода удаляются только по реакциям (1) и (3) и быстро достигают стационарной концентрации — можно дать приближенную картину кинетического поведения атомов и радикалов, получающихся при облучении циклопропана. На основе этих предположений можно построить кривую зависимости концентрации олефина от времени облучения. Вид этой кривой будет зависеть, во-первых, от  $G$  значения для водорода и олефинов и, во-вторых, от отношения  $K_1/K_3$ . Концентрация олефинов после некоторого времени становится стационарной, а так как общая активность линейно растет со временем облучения, то доля активности олефинов непрерывно падает.


При исследовании <sup>10</sup> влияния интенсивности нейтронного потока на выход меченых продуктов при облучении  $\text{He}^3$  с метаном, этаном и пропаном были получены данные, которые приведены в табл. 10.

При сравнении данных колонок А и В, видно, что заметного изменения в распределении трития среди меченых продуктов не происходит при 10 кратном изменении потока нейтронов и при постоянной общей дозе облучения. В колонке С приведены данные опытов, в которых давление  $\text{He}^3$  (0,1 мм) было в 60 раз меньше, чем в экспериментах А, а время облучения было соответственно в 60 раз больше. Можно примерно оценить, что количество рассеянной энергии в единицу времени в реакционных сосудах ядрами отдачи трития и водорода в опытах А в 30 раз больше, чем энергия  $\gamma$ -излучения, в то время как в опытах С доля энергии за счет  $\gamma$ -излучения в 2 раза больше, чем доля энергии, вносимая ядрами отдачи.

Таким образом, интенсивность ионизирующего излучения в опытах С была в 20 раз меньше, чем в опытах А. Однако общая доза поглощенной энергии в опытах С была в 3 раза выше по сравнению с опытами А. При этих условиях выход НТ при реакции атомов отдачи трития с метаном увеличивался с 51 до 61%, а выход высших соединений уменьшался в 3 раза. Подобные же изменения наблюдали Эльсаед и Вольфганг<sup>3</sup> при изменении интенсивности потока нейтронов в 2000 раз. Однако в случае этана и пропана такой резкой разницы между опытами А и С не наблюдается. Этот факт, очевидно, можно объяснить тем, что в случае радиолиза метана образуются главным образом радикалы  $\text{CH}_3$  и атомы Н, которые при взаимодействии с тепловыми атомами трития дают меченый водород и меченый метан. При увеличении дозы излучения число этих радикалов увеличивается, и тем самым увеличивается общий выход меченого метана и водорода. В то время как при радиолизе этана и пропана кроме материнского радикала и атома водорода образуются в заметных количествах метильные и этильные радикалы, которые дают иные продукты, чем меченое материнское соединение или водород, так что при увеличении дозы тепловые атомы трития будут реагировать и с этими радикалами, увеличивая выход метана при облучении этана, и метана и этана — при облучении пропана. Это пред-

ТАБЛИЦА 10

Влияние интенсивности дозы и общей поглощенной энергии от ядер отдачи и  $\gamma$ -лучей на выход меченых продуктов, образующихся при проведении ядерной реакции  $\text{He}^3(n, p)\text{T}$  в среде метана, этана, пропана

Условия	Метан				Этан				Пропан		
	A	B	C	D	A	B	C	D	A	C	D
Поток нейтронов $\times 10^{-12}$	2—3	20—30	2—3	2—3	2—3	20—30	2—3	2—3	2—3	2—3	2—3
$n/\text{см}^2 \text{ сек}$	6	6	0,1	6	6	6	0,1	6	6	0,1	6
Давление $\text{He}^3$ , мм											
Время облучения	1 час	10 мин.	60 час	3 мин.	1 час	10 мин.	60 час	3 мин.	1 час	60 час	3 мин.
Меченые продукты	%				%				%		
$\text{H}_2$	51	51	61	65	60	57	63	70	61	62	75
$\text{CH}_4$	33	32	36	29	3,2	3,9	3,7	3,5	2,5	3,0	2,0
C—C	7,4	6,9	2,3	5,5	25	26	25	19	2,4	2,9	2,0
C—C—C	3,1	3,2	0,3	0,7	5,1	5,3	4,9	3,0	26	25	18
	1,0	0,9	0,1	0,3	0,2	0,3	0,2	2,0	1,0	1,7	1,6
C—C—C—C	1,1	1,2	0,2	—	3,6	4,2	2,2	—	1,1	1,0	—
$\text{C}_5$	0,4	0,3	0,3	—	1,0	1,1	0,3	0,7	2,5	2,3	0,6
$\text{C}_6$	1,1	1,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\text{C}_6$	1,2	1,1	0,3	—	1,2	1,4	0,3	—	2,0	1,4	—
$\text{C}_7$	1,0	1,1	—	—	0,5	0,5	0,2	—	0,3	0,0	—
$\text{C}_8$	—	0,7	—	—	0,6	0,8	—	—	0,3	—	—

положение хорошо подтверждается данными таблицы 10. Интересно отметить, что облучение метана, этана и пропана в течение 3 минут в потоке  $2 \cdot 10^{12} \text{ н/см}^2 \text{ сек}$  дает завышенный выход меченого водорода по сравнению с 1-часовым облучением в этом же потоке. Очевидно, это связано с тем, что за такое короткое время как 3 мин. система не успевает прийти в равновесное состояние, т. е. концентрация радикалов не достигает стационарной концентрации. В этом случае тепловые атомы трития будут реагировать главным образом с материнским соединением с отщеплением атома водорода и образованием меченого водорода.

Величину дозы от атомов отдачи в случае использования солей лития для получения атомов отдачи трития можно значительно уменьшить, если брать частицы соли определенного диаметра. Пробег атома отдачи трития с начальной энергией 2,7 MeV намного больше, чем средние размеры частиц тонкоизмельченной соли. Используя большие частицы соли, можно добиться того, что большая часть пробега атомов отдачи будет проходить внутри частицы. Пробег  $\alpha$ -частиц на 20% меньше пробега атомов отдачи трития, таким образом, можно выбрать такой диаметр частиц, когда все  $\alpha$ -частицы останутся в кристалле, а тритоны выйдут из него с уменьшенной энергией. Экспериментально было показано, что в случае использования крупных частиц для одной и той же удельной активности выживаемость облучаемого соединения больше, чем при облучении с тонким порошком соли. Например, облучение холестерина<sup>39</sup>, смешанного с 60-микронными частицами оксалата лития, дало хороший выход вещества, имеющего удельную активность 200  $\mu\text{к/г}$ ; такое же облучение с использованием 30-микронных частиц дало большее разложение, а использование геля миристана ли-

ТАБЛИЦА 11

## Радиационная устойчивость некоторых органических соединений

Облучаемое вещество	Молекулярный вес	% соли лития в облучаемой смеси	Поток нейтронов $n/cm^2сек \times 10^{-12}$	Время облучения	% вхождения трития в облучаемое соединение	% выживаемости облучаемого соединения	Ссылки на литературу
Метан	16	90	5	30 сек.	47	100	11
Этан	30	90	5	30 сек.	41	100	11
Этиловый спирт	46	12	2	6 час.	23	95	19
Бензол	78	50	4	100 час.	26	60	16
Циклогексадиен-1,4	80	50	4	10 час.	17	30	17
Циклогексадиен-1,3	82	50	4	10 час.	11	75	17
Бензойная кислота	122	17	2	40 час.	—	35	7
То же		5	2	154 час.	—	66	7
» »		1	2	700 час.	—	56	7
Никотиновая кислота		10	2	48 час.	6	~ 50	7
Фенилуксусная кислота	136	3	2	3 час.	31	> 95	7
Глюкоза	180	50	0,006	72 час.	10	> 95	21
Галактоза	180	10	2	27 час.	12	≥ 32	21
Фенилтрифеноксисилан	393	1	10	12 час.	24	≥ 76	53
Тетрафеноксисилан	441	1	10	12 час.	23	73	53
Резерпин	608	10	2	2 час.	18	6	7

тия вызвало образование нерастворимого продукта, от которого холестерол вообще не отделялся.

Радиационная устойчивость некоторых соединений приведена в табл. 11, она уменьшается с увеличением молекулярного веса облучаемого вещества.

## 4. Изотопный эффект атомов отдачи трития

При исследовании взаимодействия атомов отдачи трития с молекулами метана, содержащими атомы водорода и атомы дейтерия, было найдено, что активность, рассчитанная на один атом водорода или дейтерия для НТ, выше, чем для ДТ<sup>36</sup> (табл. 21). Для молекулы  $CH_2D_2$  отношение НТ/ДТ равно 1,4, что находится в хорошем согласии с отношением колебательных частот для связей С—Н и С—D. Отношение НТ/ДТ=1,27, измеренное для смеси  $CH_4$  и  $CD_4$ , представляет собой комбинацию относительной вероятности взаимодействия атома отдачи с каждой молекулой и вероятности протекания реакции отрыва водорода в материнской молекуле. Отношение НТ/ДТ, равное 1,6 для смеси  $H_2$  и  $D_2$ , также включает эти две вероятности и, кроме того, здесь еще будет оказывать влияние большое различие в скоростях центра масс при реакции с  $H_2$  и  $D_2$  атома трития с данной лабораторной скоростью<sup>33</sup>.

В работе<sup>23</sup> исследовался изотопный эффект реакции атомов отдачи трития с изопропиловым эфиром бензойной кислоты и было найдено, что для алифатических атомов водорода изотопный эффект Н/Д равен 1,41, а для ароматических 1,16. При исследовании<sup>16</sup> внедрения трития в бензол было показано, что изотопный эффект равен 1,14.

Различие в изотопных эффектах между алифатическими и ароматическими атомами водорода можно объяснить тем, что в случае ароматического ядра сначала происходит захват трития ароматическими свя-

ТАБЛИЦА 12

Реакции атомов отдачи трития с дейтерированным метаном и дейтерием.  
Все образцы облучались 48 часов в потоке  $3 \times 10^9 \text{ н/см}^2 \text{сек}$

Давление газов (мм рт. ст.)				HT/DT	$\frac{\text{HT/DT}}{\text{CH}_4/\text{CD}_4}$	$\frac{\text{HT+DT}}{\text{CH}_2\text{DT}+\text{CHD}_2\text{T}}$	$\frac{\text{HT/DT}}{\text{H}_2/\text{D}_2}$
CH <sub>2</sub> —D <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> D <sub>2</sub>	He <sup>3</sup>	NO	1,34±0,02		0,84	
	746	29	—	1,40±0,02	—	0,83	
	260	29	—			0,83	
	102	29	—	1,42±0,02	—	0,90	
	717	14	56	1,19±0,07	—	0,82	
CH <sub>4</sub> —CD <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	CD <sub>4</sub>	He <sup>3</sup>	NO		$\frac{\text{HT+DT}}{\text{CH}_3\text{T}+\text{CD}_3\text{T}}$	
	338	398	14	—	1,09	0,82	
	552	181	14	—	3,83	0,82	
	374	374	11	56	1,28	0,80	
H <sub>2</sub> —D <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	He <sup>3</sup>	NO			
	396	340	17	—	1,97	—	1,55
	612	90	17	—	9,93	—	1,45
	120	581	17	—	0,35	—	1,68
	304	321	10	4,3	2,65	—	2,79

зиями с последующим отщеплением атома водорода; в случае же алифатических углеводов сначала происходит ослабление С—Н связи с последующей заменой водорода на тритий.

### 5. Внутримолекулярное распределение атома отдачи трития в меченых продуктах

Обычно меченое соединение, полученное по реакции атома отдачи трития, содержит активность во всех положениях водорода, но относительно содержание атомов отдачи трития в различных положениях молекулы во многих случаях меняется в широких пределах, например, меченая бензойная кислота, полученная из *о*-оксибензойной кислоты, в орто-положении, имеет 87% всей активности молекулы, а в пара-положении — активность близка к нулю (табл. 13).

В общем случае распределение трития внутри материнских молекул стремится к равновероятному. Отклонение внутримолекулярного распределения от равновероятного можно ожидать главным образом из-за стерических факторов. Например, различие в распределении трития в *цис*- и *транс*-коричных кислотах можно объяснить тем, что СООН-группа в *цис*-кислоте эффективно экранирует одно из орто-положений и распределение трития в *цис*-кислоте примерно такое, как будто одно из орто-положений совсем не имеет трития<sup>25</sup>.

При исследовании внутримолекулярного распределения в меченом циклогексене было отмечено, что водород, стоящий у двойной связи, легче обменивается с атомом отдачи трития, чем атом водорода у насыщенного углерода. Однако для молекулы циклогексана-1,3 такое различие не наблюдалось<sup>41</sup>. Особенно сильно отличаются удельные активности для отдельных положений водорода в молекулах, полученных в результате деструкции материнской молекулы. Было показано<sup>26</sup>, что в меченой бензойной кислоте, образующейся из замещенных бензойных кислот, 70—90% трития содержится на месте замещенного атома или группы атомов, причем, как правило, чем дальше от этого места находится водород, тем меньше его активность. Таким путем можно по-

ТАБЛИЦА 13

**Внутримолекулярное распределение трития в продуктах реакций  
горячих атомов трития**

Вещество	% активности в данном положении	% активности на 1 атом водорода	Ссылки на литера- туру
Этиловый спирт	36 26 38	12 13	17
Циклогексанол	60 40	5,4 40	17
Изопропилбензоат	64 6 30	13 6 5	23
Толуол	<i>o</i> 34,0 <i>m</i> 28,0 <i>p</i> 16,0 22,0	17,0 14,0 16,0 7,3	18,40
Глюкоза	3 (3) 6 (6)  29 (50) 14 (2) 0 (23) 48 (16)	3 6  29 14 0 24	21(22)
Галактоза	8 5 22 32 11 22	8 5 22 32 11 11	22
Бензойная кислота, полученная из $o\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ,	<i>p</i> 1 <i>m</i> 7 <i>o</i> 92	1 3,5 46	26
Бензойная кислота, полученная из $m\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	<i>p</i> 7 <i>m</i> 86 <i>o</i> 7	7 43 3,5	26
Бензойная кислота, полученная из $p\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	<i>p</i> 88 <i>m</i> 12 <i>o</i> 0	88 6 0	26
Бензойная кислота, полученная из $o\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	<i>p</i> 8 <i>m</i> 10 <i>o</i> 82	8 5 41	26
Бензойная кислота, полученная из $m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	<i>p</i> 7 <i>m</i> 80 <i>o</i> 13	7 40 6,5	26
Бензойная кислота, полученная из $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	<i>p</i> 78 <i>m</i> 19 <i>o</i> 3	78 9,5 3	26
Бензойная кислота, полученная из $o\text{-ONH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	<i>p</i> 0 <i>m</i> 13 <i>o</i> 87	0 6,5 43,5	26
Бензойная кислота, полученная из $m\text{-ONH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	<i>p</i> 8 <i>m</i> 82 <i>o</i> 10	8 41 5	26
Бензойная кислота, полученная из $p\text{-ONH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	<i>p</i> 77 <i>m</i> 12 <i>o</i> 11	77 6 5,5	26
Бензойная кислота, полученная из $o\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	<i>p</i> 4 <i>m</i> 7 <i>o</i> 89	4 3,5 44,5	26

ТАБЛИЦА 13 (продолжение)

Вещество	% активности в данном положении	% активности на 1 атом водорода	Ссылки на литературу
Бензойная кислота, полученная из <i>m</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	<i>p</i> 7 <i>m</i> 84 <i>o</i> 9	7 42 4,5	26
Бензойная кислота, полученная из <i>p</i> -Br C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	<i>p</i> 72 <i>m</i> 22 <i>o</i> 6	72 11 3	26
Бензойная кислота, полученная из <i>o</i> -JC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	<i>p</i> 8 <i>m</i> 9 <i>o</i> 84	7 4,5 42	26
Бензойная кислота, полученная из <i>m</i> -JC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	<i>p</i> 12 <i>m</i> 86 <i>o</i> 2	12 43 1	26
Бензойная кислота, полученная из <i>o</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	<i>p</i> — <i>m</i> — <i>o</i> 64	— — 32	26
Бензойная кислота, полученная из <i>m</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	<i>p</i> — <i>m</i> 82 <i>o</i> —	41 — —	26
Бензойная кислота, полученная из <i>o</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	<i>p</i> — <i>m</i> — <i>o</i> 86	— — 43	26
Бензойная кислота, полученная из <i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	<i>p</i> 72 <i>m</i> — <i>o</i> —	72 — —	26
Бензойная кислота, полученная из <i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOH) <sub>2</sub>	<i>p</i> 7 <i>m</i> 24 <i>o</i> 69	7 12 34,5	26
Анилин, полученный из <i>o</i> -NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	<i>p</i> } 4 ± 4 <i>m</i> } 96 ± 4 <i>o</i> }	4 — —	26
Анилин, полученный из <i>m</i> -NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	<i>p</i> } 12 ± 1 <i>m</i> } 88 ± 1 <i>o</i> }	12 — —	26
Анилин, полученный из <i>p</i> -NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	<i>p</i> } 75 ± 1 <i>m</i> } 25 ± 1 <i>o</i> }	75 — —	26
Фенилуксусная кислота	<i>p</i> 18,3 <i>m</i> 29,0 <i>o</i> 29,0 1,6	18,3 14,5 14,5	28
Бензойная кислота	<i>p</i> 21 <i>m</i> 36 <i>o</i> 43	21 18 21,5	25
Бензойная кислота	2,2 94 7,2	2,2 47 3,6	43
Цис-коричная кислота	<i>p</i> 23,5 <i>m</i> 42 <i>o</i> 22,5 β } 12 α }	23,5 21 11,25 —	25
Транс-коричная кислота	<i>p</i> 16,8 <i>m</i> 30,8 <i>o</i> 33,4 β 11,5 α 7,6	16,8 15,4 16,7 11,5 7,6	25
Na-соль транс-коричной кислоты	<i>p</i> 16,8 <i>m</i> 30,8	16,8 15,4	25

ТАБЛИЦА 13 (окончание)

Вещество	% активности в данном положении	% активности на 1 атом водорода	Ссылки на литературу
Na-соль <i>транс</i> -коричной кислоты	о 33,4 β 11,5 α 7,6	16,7 11,5 7,6	
L (+)-Аланин (тв.)	β 80 α 20	27,0 20	20
L (+)-Аланин водный раствор	β 100 α 0	33,3 0	20
D (-)-Аланин, полученный из L (+) аланина	β 100 α 0	33,3 0	20
D (-)-Аланин, полученный из L (+) аланина (водный раствор)	β 86,5 α 14,5		20
Циклогексен	при C=C связи 24,4 при C—C  75,6	12,2 9,5	41
Циклогексен, полученный из цикло- гексадиен-1,3	при C=C  13,6 при C—C  86,4	6,8 10,8	41
Циклогексадиен-1,3	при C=C  28,5 при C—C  75	12,5 12,1	41

лучить меченое соединение с заданным положением радиоактивной метки.

На примере L(+)-аланина было показано, что внутримолекулярное распределение трития зависит от условия облучения<sup>20</sup>. Аланин, облученный в кристаллическом состоянии в β-положение, имеет  $82 \pm 2\%$  трития и в α-положение —  $18 \pm 2\%$ , в то время как при облучении водного раствора аланина в соответствующих положениях находится  $98 \pm 2$  и  $2 \pm 2\%$  трития от общей активности аланина.

Изменение на порядок времени облучения и интенсивности потока нейтронов не влияет заметным образом на распределение трития в бензойной кислоте, полученной из замещенных бензойных кислот.

Сравнивая внутримолекулярное распределение трития в толуоле, бензойной кислоте и *транс*-коричной кислоте, можно сделать вывод, что заместители мало влияют на распределение трития внутри ароматического кольца.

Следует заметить, что Окамото<sup>43</sup> получил совершенно отличные результаты по внутримолекулярному распределению трития в бензойной кислоте, чем Милфорд и Роулэнд<sup>25</sup>.

\* \*  
\*

Наблюдаемые закономерности взаимодействия атомов отдачи и ионов с веществом, описанные выше, делают возможным выбор наиболее целесообразного пути проведения синтеза «меченых» соединений. Выбор исходной облучаемой смеси, условий ее облучения и последующей обработки для выделения меченых продуктов обуславливается не только тем какой продукт необходимо получить, но и тем по какому механизму идет его образование из исходного вещества. Для каждой облучаемой смеси и каждого продукта решение вопроса о добавках, методе облучения, выделения и т. д. требует индивидуального подхода.



Тем не менее имеется ряд следующих общих моментов, учет которых может принести известную пользу при выборе условий проведения горячего синтеза меченых соединений.

1. Среди продуктов реакций горячих атомов находится меченая материнская молекула, удельная активность которой не может быть высокой, так как оптимальное время облучения вследствие радиолиза при действии атомов отдачи углерода-14 составляет 100—200 часов, а трития — 10—20 часов.

Значительная доля меченых соединений является продуктами замещения атомов и групп атомов-фрагментов, например азота, галоидов,  $C_2H_5$  группы на углерод-14 или тритий. Эти продукты получаются с большой удельной активностью.

Для трития характерны также реакции гидрирования непредельных соединений и реакции дегидрирования. Наиболее вероятна реакция замещения атомов близкой массы, для углерода — углерода и азота, для трития — водорода. Замещение в ряде случаев сопровождается перестройкой молекулы.

Значительная часть радиоактивных атомов образует высококипящие продукты — «полимеры», особенно велика их доля для продуктов реакций атомов отдачи  $C^{14}$ . Продукты деструкции молекул — газовая фракция играет особенно большую роль для трития.

2. Если в реакции с горячим атомом участвует непосредственно молекула исходного вещества, то это вещество должно быть радиационно устойчивым, а условия облучения таковы, чтобы радиационные эффекты были минимальными.

3. Если необходимым меченым продуктом является продукт взаимодействия горячего атома с осколками исходных молекул, подвергавшихся предварительному радиолизу, то нужно, чтобы исходное вещество давало при облучении максимальное число таких осколков. Условия облучения выбираются также с учетом этого механизма образования продукта.

4. Если продукт образуется в результате горячих реакций, то фазовое состояние системы может быть любым; если же ожидается выход продукта надтепловой реакции, то целесообразно проводить облучение твердых объектов. Для обеспечения максимального выхода продуктов тепловых реакций лучше проводить облучение в жидкой и газообразной фазах.

5. Во всех случаях облучение необходимо проводить при температурах, при которых вещество термически устойчиво. На выход продуктов горячих реакций температура не влияет. Однако она влияет на выход тепловых реакций, поскольку при изменении температуры меняются также подвижность и время жизни отдельных радикалов. Для увеличения выхода меченых продуктов тепловых реакций полезным может быть также последующий отжиг.

6. Все добавки разбавляют облучаемое вещество. Для уменьшения эффекта разбавления при введении добавок (азотсодержащих веществ при облучении в котле углеводородов и т. д.) можно применять их в нерастворимом виде, т. е. использовать гетерогенные системы.

7. Специфическое действие добавок обуславливается механизмом образования меченого вещества. Так, на выход горячих реакций в основном влияет эффект разбавления, на выход надтепловых реакций особенно сильно влияют добавки акцепторов радикалов, которые значительно уменьшают выход меченых соединений.

8. Добавки веществ, принимающих на себя возбуждение, уменьшают радиационное разложение исходных веществ и продуктов

реакций их с горячими атомами, и тем самым увеличивают выход этих продуктов.

9. Добавки, реагирующие обычным химическим путем с мечеными продуктами, уменьшают выход последних за счет вторичных тепловых реакций.

10. Вещества, дающие в условиях облучения фрагменты, принимающие участие в образовании нужных меченых соединений, по-видимому, должны увеличивать их выход.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. M. El-Sayed, J. Am. Chem. Soc., **79**, 3286 (1957).
2. A. M. Gordon, M. C. Sauer, J. E. Willard, Там же, **79**, 3284 (1957).
3. M. El-Sayed, P. J. Estrup, R. L. Wolfgang, J. Phys. Chem., **62**, 1356 (1958).
4. F. S. Rowland, J. K. Lee, B. Musgrave, R. M. White, Symposium on the chemical effects of nuclear transformation, Prague, 24 october, 1960, NoCENT 43.
5. J. H. Simons, J. Phys. Chem., **56**, 837 (1952).
6. S. A. Allison, Rev. Mod. Phys., **30**, 1137 (1958).
7. F. S. Rowland, R. L. Wolfgang, Nucleonics, **14**, No 8, 58 (1956).
8. В. В. Поздеев, Б. Г. Дзантиев, Ан. Н. Несмеянов, Кинетика и катализ, 1963, т. 4, стр. 318.
9. P. J. Estrup, R. L. Wolfgang, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2661 (1960).
10. M. C. Sauer, J. E. Willard, J. Phys. Chem., **64**, 359 (1960).
11. R. L. Wolfgang, J. Eigner, F. S. Rowland, J. Phys. Chem., **60**, 1137 (1956).
12. D. Urch, R. L. Wolfgang, См<sup>4</sup> No. CENT 16.
13. J. K. Lee, B. Musgrave, F. S. Rowland, J. Am. Chem. Soc., **82**, 3545 (1960).
14. J. K. Lee, B. Musgrave, F. S. Rowland, Canad J. Chem., **38**, 1756 (1960).
15. Р. Вольфганг, Труды 2 международной конференции по мирному использованию атомной энергии, М., 1959 г.
16. Ан. Н. Несмеянов, Б. Г. Дзантиев, В. В. Поздеев, Е. Ф. Симонов, Радиохимия, **4**, 116 (1962).
17. Ан. Н. Несмеянов, Б. Г. Дзантиев, В. В. Поздеев, Ю. М. Румянцев, Conference on the use of radioisotopes in the physical sciences and industry, Copenhagen, 6 september 1960, No. RICC290.
18. M. Zifferero, Energia Nuclear, **4**, 479 (1957).
19. J. K. Lee, B. Musgrave, F. S. Rowland, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4867 (1957).
20. J. G. Kay, R. P. Malsan, F. S. Rowland, Там же, **81**, 5050 (1959).
21. F. S. Rowland, C. N. Turton, R. Wolfgang, Там же, **78**, 2354 (1954).
22. H. Keller, F. S. Rowland, J. Phys. Chem., **62**, 1373 (1958).
23. W. G. Brown, J. L. Garnett, Inter. J. Appl. Radiation, **5**, 114 (1959).
24. L. Kaplan цит. по<sup>7</sup>.
25. R. Milford, F. S. Rowland, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5345 (1960).
26. R. Milford, F. S. Rowland, Там же, **82**, 4713 (1960).
27. A. M. Elatrash, R. H. Johnsen, R. L. Wolfgang, J. Phys. Chem., **64**, 785 (1960).
28. A. M. Elatrash, R. H. Johnsen, см<sup>4</sup> No. CENT 45.
29. S. Markowitz, F. S. Rowland, R. L. Wolfgang, цит. по<sup>7</sup>.
30. J. M. Caffrey, A. O. Allen, J. Phys. Chem., **62**, 33 (1958).
31. А. В. Толчиев, Л. С. Полак, Н. Я. Черняк, В. Е. Глушнев, П. Я. Глазунов, И. В. Верещинский, Н. П. Сыркун, А. Х. Брегер, Б. И. Ванштейн, Радиоактивные изотопы и ядерные излучения в народном хозяйстве СССР, т. I, М., Гостоптехиздат, 1961 г.
32. M. Henchman, D. Urch, R. L. Wolfgang, см<sup>4</sup>, No. CENT 50.
33. J. K. Lee, B. Musgrave, F. S. Rowland, J. Phys. Chem., **64**, 1950 (1960).
34. D. S. Urch, R. L. Wolfgang, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2025 (1959).
35. T. Kambara, R. M. White, F. S. Rowland, J. Inorg. Nuclear. Chem., **21**, 210 (1961).
36. J. K. Lee, B. Musgrave, F. S. Rowland, J. Chem. Phys. **32**, 1266 (1960).
37. R. H. Johnsen, J. Phys. Chem., **63**, 2041 (1959).
38. F. S. Rowland, J. Chem. Phys., **30**, 1098 (1959).
39. Дж. Гарнетт, У. Л. Браун, Доклады иностранных ученых на международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955 г.
40. H. J. Ache, W. Herr, A. Thiemann, см<sup>4</sup>. No. CENT 56.

41. В. В. Поздеев, Я. Клас, Ан. Н. Несмеянов, Б. Г. Дзантиев, *Радиохимия*, **4**, 215 (1962).
42. Sato Yoshishige, Meshi Teruhiko, Takahashi Tadao. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 1146 (1960).
43. Okamoto Jiro, Там же, **33**, 1629 (1960).
44. D. Urch, R. Wolfgang, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2982 (1961).
45. M. Henchman, R. Wolfgang, Там же, **83**, 2991 (1961).
46. O. Urch, R. Wolfgang, Там же, **83**, 2997 (1961).
47. R. Odum, R. Wolfgang, Там же, **83**, 4668 (1961).
48. R. Wolfgang, *J. Chem. Phys.*, **35**, 1973 (1961).
49. В. В. Поздеев, Ан. Н. Несмеянов, Б. Г. Дзантиев. *Радиохимия*, **4**, 398 (1962).
50. В. В. Поздеев, Ан. Н. Несмеянов, Б. Г. Дзантиев, *Радиохимия*, **4**, 404 (1962).
51. A. Kossiakoff, F. C. Rice, *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 590 (1943).
52. J. R. McNesby, D. Drew, A. S. Gordon, *J. Chem. Phys.*, **24**, 1260 (1956).
53. В. Д. Нефедов, Н. П. Харитонов, Ли Де-фу, Ю. К. Гусев, Г. А. Ско-робогатов, А. П. Смирнов-Аверин, Ю. Г. Севастьянов, Ю. И. Худобин, *ЖОХ*, **32**, 614 (1962).
54. E. K. C. Lee, F. S. Rowland, *J. Chem. Phys.*, **36**, 554 (1962).
55. E. K. C. Lee, F. S. Rowland, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3085 (1962).
56. J. W. Root, F. S. Rowland, Там же, **84**, 3027 (1962).

Химический факультет МГУ

---