

УДК 541.121/128; 541.28; 546.11.3

ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ, ИНИЦИИРОВАННЫЕ β -РАСПАДОМ ТРИТИЯ В ТРИТИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Г. П. Акулов

Рассмотрены и систематизированы ионно-молекулярные реакции, инициированные β -распадом трития в составе различных соединений. Изложены теоретические и экспериментальные основы радиохимического метода исследования этого важного типа химических взаимодействий. Изученные ионно-молекулярные реакции объединены в две группы: реакции ионов HeT^+ и реакции карбениевых ионов. На основании приведенных экспериментальных результатов сделаны заключения о реакционной способности этих промежуточных образований, о механизмах их взаимодействия с различными веществами, а также о перспективах использования радиохимического метода исследования ионно-молекулярных реакций.

Библиография — 162 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1970
II. Теоретические и экспериментальные предпосылки использования процессов β -распада для изучения ионно-молекулярных реакций	1972
III. Основы экспериментальной техники радиохимического метода исследования ионно-молекулярных реакций	1976
IV. Ионно-молекулярные реакции, инициированные β -распадом молекулярного трития	1978
V. Ионно-молекулярные реакции, инициированные β -распадом тритированных углеводородов	1985
VI. Перспективы использования радиохимического метода исследования ионно-молекулярных реакций	1995

I. ВВЕДЕНИЕ

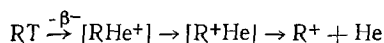
Еще в конце прошлого столетия из опытов по изучению электропроводности пламени и газов, подвергнутых электрическому разряду, стало известно о существовании молекулярных ионов. В 1905 г. Ланжевен¹, а позднее и другие исследователи² предпринимали попытки теоретической разработки моделей газофазного взаимодействия заряженных частиц с нейтральными молекулами. Однако только в 1952 г. появилась первая экспериментальная работа³, специально посвященная изучению ионно-молекулярных реакций. За два десятилетия, прошедшие со времени ее опубликования, наблюдается резкое возрастание интенсивности исследований в этой области. Только в США в течение нескольких последних лет ежегодно публикуется более сотни работ в области ионно-молекулярных реакций, а затраты правительства на эти исследования в настоящее время превышают 2 500 000 долларов в год⁴.

Интерес к ионно-молекулярным реакциям обусловлен тем, что знание механизма, термодинамики и кинетики этих взаимодействий весьма существенно для понимания процессов, развивающихся в веществе под действием излучения и света, в пламени, в электрических разрядах, в масс-спектрометрах, в верхних слоях атмосферы Земли и в атмосферах других планет, а также в гетеролитических органических реакциях. Так,

например, уже в начале XX века было установлено, что некоторые органические вещества способны диссоциировать, образуя молекулярные ионы⁵. Многочисленные последующие работы химиков-органиков показали, что большая часть (примерно 60%) органических реакций протекает через стадию образования заряженных молекулярных частиц — карбениевых ионов. Процессы, сопровождающие взаимодействие ионизированных частиц. Предположение о протекании ионно-молекулярных реакций в радиационных процессах, высказанное Линдом еще в 1912 г.⁶, в настоящее время нашло широкое распространение в радиационной химии^{7–11}. В масс-спектрометрии бимолекулярные реакции между ионами и молекулами наблюдались как вторичные процессы уже на первых приборах. Однако долгое время эти реакции рассматривались как досадные помехи в развитии аналитической масс-спектрометрии^{12–14}. Поэтому, несмотря на раннее обнаружение таких реакций, их систематическое изучение началось только в 60-х годах^{3, 15–17}. Немаловажную роль играют ионно-молекулярные реакции и в астрохимии. Так, например, Либби¹⁸ высказал предположение, что в результате ионно-молекулярных реакций, развивающихся в атмосфере Юпитера, там возможны «нефтяные дожди»*.

В настоящее время изучение ионно-молекулярных реакций проводится в основном следующими методами: 1) масс-спектрометрия; 2) ионциклотронный резонанс, 3) метод полного сбора заряда, 4) разрядная техника, 5) радиохимический метод. Все эти методы, за исключением последнего, подробно рассмотрены в многочисленных обзорных статьях по ионно-молекулярным реакциям^{20–40}, а также в обзоре⁴¹, специально посвященном экспериментальной технике исследования этих процессов. Отсутствие в указанных работах сведений по радиохимическому методу изучения ионно-молекулярных реакций, по-видимому, может быть объяснено тем, что первые работы в этом направлении были начаты всего лишь менее 10 лет назад^{42–45}. Несмотря на сравнительную молодость метода, к настоящему времени он был успешно использован более чем в 30 исследованиях.

В основе этого метода лежит принципиально новый способ инициирования ионно-молекулярных реакций, заключающийся в генерировании молекулярных ионов в результате самопроизвольно протекающих ядернохимических превращений тритированных соединений:



Использование многократно тритированных исходных соединений позволяет получать меченые заряженные молекулярные образования, за химической судьбой которых можно следить по их радиоактивности.

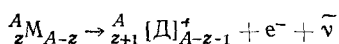
В настоящей работе предпринята попытка обсуждения теоретических и экспериментальных основ метода, а также систематического рассмотрения экспериментальных результатов, опубликованных до мая 1974 г.

* Эта образная картина атмосферных явлений Юпитера была нарисована Либби в лекции, посвященной 50-летию Национального научного совета Канады в 1966 г. Аргументация предположения сводится к следующему. Известно, что основными составными частями атмосферы Юпитера является водород и метан. Под действием интенсивного космического излучения происходит ионизация этих газов. Возникающие при этом ионы H_2^+ и CH_4^+ реагируют с метаном, образуя высокореакционные частицы CH_5^+ , способные вызвать синтез тяжелых углеводородов¹⁹.

II. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ β -РАСПАДА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ

Возможность использования процессов β -распада для изучения ионно-молекулярных реакций основывается на целом ряде теоретических и экспериментальных исследований этого типа ядерных превращений и его химических последствий.

Известно, что первым результатом β -превращения радиоактивного атома является образование однократно заряженного атома соседнего по периодической таблице элемента (дочернего атома) в соответствии со следующей схемой:



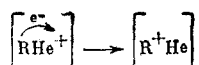
где M и D — символы материнского и дочернего элемента, A и Z — массовое число и заряд ядра атома материнского элемента, e^- и $\bar{\nu}$ — бета-частица и антинейтрино. Для случая β -распада атома трития эта схема принимает следующий вид: ${}^3_1\text{H}_2 \rightarrow {}^3_2\text{He}_1^+ + e^- + \bar{\nu}$.

Дальнейшая судьба образующегося иона $[D]^+$ будет зависеть от ряда причин, к которым прежде всего относится эффект встряски. Эффект встряски, т. е. возмущение электронных оболочек вследствие внезапного изменения заряда ядра, является одной из наиболее существенных причин возбуждения и дополнительной ионизации однократно заряженного иона дочернего элемента. Как показывают расчеты вероятностей возбуждения и дополнительной ионизации дочерних атомов^{46, 47} значительная часть этих ионов (до 80%) оказывается в основных электронных состояниях, а суммарный выход многократно заряженных ионов не превышает 20%, причем основная часть их приходится на ионы, имеющие заряд +2.

Аналогичные расчеты, проведенные для случая β -распада изолированных атомов трития⁴⁸, показали, что 70% актов распада приводят к образованию невозбужденных дочерних ионов He^+ ; 25% дают дочерние ионы на первом возбужденном уровне (40,5 эв); 2,5% — на уровнях от 40,5 до 54,4 эв и только около 2,5% ведут к образованию дважды заряженных дочерних атомов He^{2+} . Особенностью β -распада атомов трития является невозможность образования ионов дочернего элемента с зарядом больше, чем +2. Высокие зарядовые состояния при β -распаде атомов других элементов могут возникать в результате ионизации внутренних электронных оболочек вследствие эффекта встряски и последующих каскадов вакансий. В случае β -распада трития развитие каскадов вакансий невозможно ввиду наличия всего лишь одной электронной оболочки.

До сих пор мы обсуждали процессы, приводящие к возбуждению и ионизации дочерних атомов, образующихся при β -распаде изолированных атомов трития. Рассмотрим теперь, каким образом эти эффекты проявляются, когда распадающийся атом находится в составе молекулы. Электронные процессы, развивающиеся в атоме в результате β -распада, осуществляются за время, значительно меньшее периода атомных колебаний; поэтому можно считать, что эти процессы, происходящие в атомах, определяют набор энергетических и зарядовых состояний молекулярных ионов. Так как выход невозбужденных дочерних ионов He^+ , образующихся при β -превращениях изолированных атомов трития, составляет около 70%, то, следовательно, можно ожидать примерно такого же выхода невозбужденных первичных молекулярных ионов $[\text{RHe}]^+$ при β -распаде атомов трития, входящих в состав молекул RT .

Образующиеся первичные молекулярные ионы далее претерпевают ряд превращений. К числу таких превращений прежде всего относятся электронные переходы, сопровождаемые миграцией заряда с атома гелия на другие атомы первичного молекулярного иона:



Подобное перераспределение заряда объясняется тем, что потенциал ионизации атома гелия (24,581 эв) гораздо выше потенциалов ионизации органических радикалов (менее 10 эв).

Следующим процессом, который происходит с возникшими частицами, является их распад с образованием иона R^+ и атома гелия. Вследствии того что энергия связи C—He оценивается всего лишь в 0,18 эв⁴⁹, этот распад должен осуществляться за время, близкое к периоду атомных колебаний. Последующее пространственное разделение образующихся частиц происходит за счет импульса, приобретенного атомом гелия в результате радиоактивной отдачи.

Радиоактивная отдача обусловлена эмиссией ядерного электрона и антинейтрино. Максимальная энергия отдачи определяется выражением⁵⁰:

$$E_{\text{макс}} = 536 \cdot 10^6 E_{\text{макс}}^{\beta} \left(\frac{E_{\text{макс}}^{\beta} + 1,02}{M_{\text{д}}} \right),$$

где $E_{\text{макс}}$ — максимальная энергия отдачи (Мэв), $E_{\text{макс}}^{\beta}$ — максимальная энергия β -частиц (Мэв), $M_{\text{д}}$ — масса дочернего атома (а. е. м).

Поскольку энергия излучения трития является минимальной ($E_{\text{макс}}^{\beta} = 0,0186$ Мэв) по сравнению с энергией излучения других β -радиоактивных изотопов, величина энергии отдачи для случая распада трития оказывается небольшой. Максимальная энергия отдачи, рассчитанная по приведенной выше формуле, составляет всего лишь 3,35 эв.

При β -распаде в атомных системах энергия отдачи реализуется в виде кинетической энергии дочерних атомов. В общем случае при β -распаде атома в молекулярной системе часть энергии отдачи может расходоваться на разрыв связи дочернего атома с остальной частью молекулы. Эта часть определяется ротационно-вибрационным множителем $(M - M_{\text{д}})/M$, т. е. зависит от отношения массы остатка $M - M_{\text{д}}$ и массы молекулы M ⁵¹. В случае распада трития в составе различных органических молекул величина ротационно-вибрационного коэффициента близка к 1, поэтому можно было ожидать, что значительная часть энергии отдачи будет расходоваться на возбуждение молекулярного иона в целом. Однако вследствие практически нулевой энергии связи C—He , атом гелия в промежуточной частице $[\text{R}^+ \text{He}]$ можно рассматривать как свободный, и следовательно, вся энергия отдачи будет реализовываться в виде кинетической энергии атомов гелия.

Таким образом, на основании теоретических исследований процессов β -распада и сопутствующих ему превращений, можно сделать следующий важный для рассматриваемой нами проблемы вывод: основным химическим последствием β -распада атомов трития, в составе: молекул RT является образование невозбужденных однократно заряженных молекулярных ионов R^+ .

Из исследованных в настоящее время систем известен лишь один случай, когда указанное правило не выполняется. Это относится к простейшему тритийсодержащему соединению — тритированному водороду

(R=H или T). Первичные молекулярные ионы ${}^3\text{HeH}^+$ и ${}^3\text{HeT}^+$, образующиеся при β -распаде трития, входящего в состав молекул TH и T₂ соответственно, оказываются весьма устойчивыми заряженными молекулярными образованиями. Высокая стабильность протонированного и тритонированного гелия неудивительна, поскольку в масс-спектрометрах наблюдался (еще в 20-х годах) их устойчивый изоэлектронный аналог — ион ${}^4\text{HeH}^+$. Последний, представляя собой простейшую двухэлектронную гетероядерную частицу, был предметом многочисленных теоретических расчетов. Его энергия диссоциации, рассчитанная рядом авторов^{52–65} различными методами, находится в интервале от 1,46 до 2,04 эв. Близкое к рассчитанным величинам значение энергии диссоциации иона HHe^+ было получено в фотоионизационных исследованиях Чапки и Рассела⁶⁶.

В соответствии с расчетами Кантвела⁶⁷ большая часть первичных молекулярных ионов, образующихся при β -распаде трития в молекуле T₂, находится в основном состоянии, 11% — на первом возбужденном уровне и только 4,5% — на втором. Шварц⁶⁸ оценивает долю первичных молекулярных ионов в основном состоянии в 93%. Принимая во внимание эти данные и учитывая все сказанное ранее относительно энергии возбуждения, приобретаемой первичными молекулярными ионами вследствие эффекта встряски и радиоактивной отдачи, можно заключить, что у подавляющей части этих ионов на связи He—H не может локализоваться энергия, достаточная для разрыва этой связи. По этой причине основным результатом β -распада трития в молекулах TH и T₂ является образование невозбужденных молекулярных ионов ${}^3\text{HeH}^+$ и ${}^3\text{HeT}^+$.

Результаты теоретических исследований химических последствий β -распада тритированных соединений получили свое подтверждение в многочисленных экспериментальных работах. Среди них можно выделить две группы исследований, принципиально отличающиеся по методам изучения последствий β -превращений. Одну из этих групп составляют работы, в которых с помощью масс-спектрометрической техники проводилось изучение заряженных фрагментов, возникающих при β -распаде трития, инкорпорированного в различные молекулы^{69–78}. Другую группу составляют работы, посвященные изучению того же вопроса с помощью радиохимических методов^{42, 79}.

Не останавливаясь подробно на методических вопросах масс-спектрометрических работ, отметим, что во всех случаях использовались приборы, которые позволяли анализировать ионы, образующиеся непосредственно при β -распаде газообразных тритийсодержащих соединений. В табл. 1 представлены результаты двух независимых масс-спектромет-

ТАБЛИЦА 1

Относительные выходы ионных фрагментов при β -распаде TH

Ион	Выход, %		Ион	Выход, %	
	согласно ⁶⁹	согласно ⁷⁰		согласно ⁶⁹	согласно ⁷⁰
${}^3\text{HeH}^+$	$93 \pm 1,9$	$89,5 \pm 1,1$	H^+	$1,55 \pm 0,16$	$2,3 \pm 0,4$
${}^3\text{He}^+$	$5,1 \pm 0,3$	$8,2 \pm 1,0$	${}^3\text{He}^{2+}$	$0,14 \pm 0,01$	—

рических определений выходов ионных фрагментов, возникающих при β -распаде молекулы TH^{69, 70}.

Несмотря на некоторые различия в приборах, использованных в этих работах, результаты находятся в хорошем согласии. Главной особенностью этих результатов является высокий выход молекулярных ионов ${}^3\text{HeH}^+$.

Как установлено Векслером ⁷⁰ первичный молекулярный ион $^3\text{HeT}^+$, образующийся при β -распаде молекулы T_2 , является еще более устойчивой частью (табл. 2).

С помощью масс-спектрометрической техники были также определены выходы фрагментных ионов, образующихся при β -распаде трития в молекулах CH_3T ⁷¹, $\text{C}_2\text{H}_5\text{T}$ ⁷², *n*- и *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{T}$ ⁷³, $\text{C}_6\text{H}_5\text{T}$ ⁷⁴, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{T}$, *o*-, *m*- и *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{T}$ ⁷³. Как было предсказано теоретическими исследованиями, главными заряженными молекулярными частицами в этих случаях являлись соответствующие карбениевые ионы R^+ . Выходы этих частиц приведены в сводной табл. 3.

Радиохимическая методика изучения химических последствий процессов распада трития в составе некоторых углеводородов была использована в работах итальянских ученых ^{42, 79}. Существенно отметить, что эти исследования проводились в условиях обычных давлений, когда фрагменты, возникающие в результате распада первичных молекулярных ионов, могли взаимодействовать с молекулами исходных веществ и некоторых добавок. Заключение о природе процессов, происходящих с первичными молекулярными ионами, делалось на основании характера и величины выходов продуктов этих взаимодействий. Так, например, было установлено ⁴², что β -распад одного из атомов трития молекулы CT_4 в смеси, содержащей 84% C_3H_8 ,

ТАБЛИЦА 2

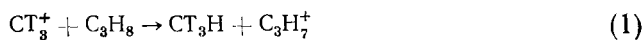
Относительные выходы ионных фрагментов при β -распаде T_2

Ион	Выход, %
T^3He^+	$94,5 \pm 0,6$
$\text{T}^+ \cdot \text{ } ^3\text{He}$	$5,5 \pm 0,6$

Выходы карбениевых ионов при β -распаде трития в составе углеводородов

Исходное соединение	Карбениевый ион	Выход, %	Ссылка на литературу	Исходное соединение	Карбениевый ион	Выход, %	Ссылка на литературу
CH_3T	CH_3^+	83	71	$2\text{-C}_3\text{H}_7\text{T}$	$2\text{-C}_3\text{H}_7^+$	41	73
$\text{C}_2\text{H}_5\text{T}$	C_2H_5^+	80	72	$\text{C}_6\text{H}_5\text{T}$	C_6H_5^+	72	74
$1\text{-C}_3\text{H}_7\text{T}$	$1\text{-C}_3\text{H}_7^+$	56	73	$\text{C}_7\text{H}_7\text{T}$	C_7H_7^+	78	73

14% CT_4 и 2% O_2 , сопровождается изменением изотопного состава метана. Наряду с исходными молекулами CT_4 появлялись молекулы CT_3H , причем активность последних составляла 74% от общей активности первичных молекулярных ионов CT_3He^+ , возникающих за время опыта. Образование трижды меченого метана объясняется экзотермической реакцией переноса гидрид-иона, происходящей между меченым метил-катионом и пропаном:

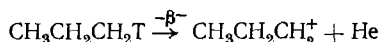


Так как CT_3H является основным продуктом взаимодействия, и поскольку образование этого продукта можно объяснить лишь с помощью реакции (1), авторы ⁴² делают вывод о том, что основным результатом распада трития в метане является образование метил-катионов CT_3^+ . Следует напомнить, что в рассматриваемом случае исходная смесь находилась при атмосферном давлении. Близость результатов масс-спектрометрических исследований и исследований, проведенных итальянскими учеными, позволяет сделать вывод, что выходы заряженных фрагментов не зависят от давления, при котором эти частицы образуются.

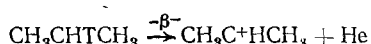
Таким образом, из рассмотренных теоретических и экспериментальных работ следует, что процессы β -распада трития в составе молекулярных систем приводят к образованию соответствующих молекулярных ионов. Эти процессы и положены в основу радиохимического метода исследования ионно-молекулярных реакций.

III. ОСНОВЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ТЕХНИКИ РАДИОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА ИССЛЕДОВАНИЯ ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ

Для того чтобы исследовать реакции 1-пропил- и 2-пропил-катионов, в первом случае для генерирования ионов необходимо использовать пропан-1-Т:

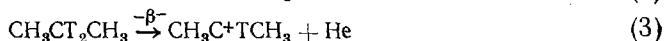
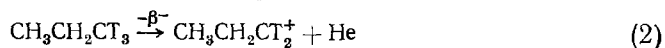


во втором — пропан-2-Т:



Для проведения ионно-молекулярных реакций такие меченые соединения вводят затем в среду, содержащую вещества реакции пропил-катионов, с которыми требуется изучить, и выдерживают полученную смесь для накопления продуктов ионно-молекулярных взаимодействий.

Чтобы идентифицировать и определить выходы продуктов, образующихся при взаимодействии того небольшого числа ионов, которые возникают при β -распаде в течение приемлемого для опыта периода времени, необходимо использовать многократно тритированные соединения⁸⁰, т. е. соединения, содержащие по крайней мере два атома трития. В таком случае β -распад одного из радиоактивных атомов вызывает образование молекулярного иона, а присутствие в ионе другого атома трития («метки») позволяет исследовать продукты ионно-молекулярных реакций. Так, например, в рассматриваемом нами случае нужно использовать пропан-1-Т₂ (или пропан-1-Т₃) и пропан-2-Т₂. Взаимодействие меченых ионов, получающихся в результате реакций (2) и (3)



с молекулами окружающей среды приводит к образованию радиоактивных продуктов. Анализ этих продуктов проводится обычными методами, использующимися для анализа меченых соединений.

Таким образом, экспериментальная методика исследования ионно-молекулярных реакций, инициированных β -распадом тритированных соединений, включает в себя три главных этапа:

- 1) синтез подходящего многократно тритированного источника молекулярных ионов,
- 2) приготовление реакционной смеси и накопление продуктов ионно-молекулярных реакций,
- 3) анализ продуктов реакции.

1. Синтез исходного многократно тритированного соединения

Самым простым и наиболее доступным тритийсодержащим соединением, которое может быть использовано в качестве источника ионов HeT^+ , является молекулярный тритий; он выпускается изотопной промышленностью в больших количествах и характеризуется высокой степенью чистоты (до 99%).

Другие многократно тритированные соединения не выпускаются в промышленных масштабах; их синтезы проводятся в лабораторных условиях. Такие синтезы сопряжены со значительными экспериментальными трудностями^{81, 82}. В настоящее время описано несколько десятков синтезов многократно меченых соединений, причем большая их часть относится к тритированным соединениям^{83–89}.

2. Приготовление реакционной смеси и накопление продуктов ионно-молекулярных реакций

В силу ранее отмеченных особенностей ядерно-химических процессов радиохимический метод исследования ионно-молекулярных реакций позволяет изучать взаимодействия молекулярных ионов как с индивидуальными веществами, так и с их смесями, находящимися в любых агрегатных состояниях. При приготовлении реакционной смеси важное значение имеет выбор оптимальной удельной активности. Использование низкой удельной активности смеси приводит к увеличению времени эксперимента. Накопление достаточного для детектирования количества продуктов при низкой удельной активности требует значительного времени экспозиции. Так, например, молекулярные ионы ST_3^+ , образующиеся в течение одного месяца в результате распада трития в ST_4 , имеют суммарную активность всего лишь около 1% от общей активности источника этих ионов ST_4 .

С другой стороны, использование высокой удельной активности сопряжено с возможностью протекания нежелательных радиолитических процессов, поскольку реакционная система в результате β -распада получает не только молекулярные ионы, но и β -частицы со средней энергией 5,6 кэВ. Последние могут вызывать разрушение определенной доли исходного тритированного соединения, что приведет к образованию меченых продуктов, которые будут неотличимы от продуктов изучаемых ионно-молекулярных реакций. Для предотвращения этих вторичных процессов необходимо готовить реакционные смеси с достаточно низким уровнем удельной активности. Расчеты, основанные на использовании факторов G и оценки дозы, получаемой системой, показывают, например, что скорость образования тритированных продуктов радиолиза в алканах является пренебрежимо малой при удельной активности менее 0,5 мкюри/ммоль⁴².

Это заключение было экспериментально подтверждено так называемыми «холостыми» опытами, заключающимися в использовании однократно меченых соединений с такой удельной активностью, что и соответствующие многократно меченые соединения^{42, 79}. Поскольку распад монотритированных молекул приводит к образованию ионов, не содержащих радиоактивной метки, обнаружение в таких опытах каких-либо тритированных продуктов, отличающихся от исходного соединения, свидетельствует о наличии радиолитических процессов. «Холостые» опыты, проведенные для ряда систем, показали, что радиационное разрушение образцов не является существенным источником тритированных продуктов, если система имеет удельную активность ниже 0,5 мкюри/ммоль.

Для подавления процессов радиолиза в образцы добавляют подходящие вещества-разбавители до достижения указанной удельной активности. В работах итальянских исследователей^{42, 79} для этой цели использовались соответствующие носители, в экспериментах, проводимых в Ленинградском университете^{140–146} — благородные газы (Ar или Xe). Инертные газы в отличие от носителей подавляя радиолитические процессы, в то же время не участвуют в реакциях с образующимися молекулярными

ми ионами и тем самым не осложняют картину изучаемых ионно-молекулярных взаимодействий.

Смесь исходного политритированного соединения и субстрата, разбавленная веществом-разбавителем до удельной активности в несколько десятых *мкюри/ммоль*, запаивается в ампулы объемом в несколько *мл* и выдерживается для накопления продуктов ионно-молекулярных реакций. Время накопления, зависящее от удельной активности смеси и чувствительности аналитической методики, колеблется от нескольких дней до нескольких месяцев.

3. Анализ продуктов ионно-молекулярных реакций

Относительно невысокая радиоактивность молекулярных ионов, образующихся за время эксперимента, и, следовательно, невысокая активность продуктов их взаимодействия, а также тот факт, что последние всегда анализируются в присутствии большого количества нераспавшегося многократно тритированного исходного соединения, обуславливают необходимость использования чувствительной и эффективной аналитической техники. Наиболее удобными методами качественного и количественного анализа меченых продуктов ионно-молекулярных взаимодействий являются хроматографические методы, и в особенности метод газовой радиохроматографии*.

Кроме качественного и количественного анализа продуктов весьма интересным является установление внутримолекулярного распределения трития в этих продуктах. Сведения по внутримолекулярному распределению метки проливают свет на механизмы процессов, приводящих к образованию соответствующих продуктов. Изучение распределения трития внутри молекулы обычно проводится по изменению удельной активности соединения при замещении в данном положении атома водорода (или целой группы атомов) подходящим неактивным заместителем. Такие анализы, например, были проведены при исследовании продуктов взаимодействия ионов HeT^+ с толуолом^{95, 96}.

Следует отметить, что для исследования процессов нейтрализации молекулярных ионов, образующихся при β -распаде тритированных соединений, весьма перспективным является метод, предложенный Ллойдом и сотр.^{97, 98}. В этом методе продукты нейтрализации молекулярных ионов — радикалы — исследуются с помощью электронного парамагнитного резонанса.

IV. ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ, ИНИЦИИРОВАННЫЕ β -РАСПАДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО ТРИТИЯ

Как уже отмечалось, процессы β -распада молекулярного трития могут быть использованы для генерирования ионизованных молекул тритированного гелия. HeT^+ и для исследования самых разнообразных реакций этих частиц.

Впервые о возможности протекания ионно-молекулярных реакций с участием ионов HeT^+ сообщалось в работе Вильцбаха⁹⁹. В дальнейшем это исследование было положено в основу нового и весьма перспективного метода синтеза тритированных соединений, получившего в настоящее время название «метод Вильцбаха»: приготавливается смесь органических веществ с таким количеством газообразного трития, чтобы активность смеси была равна нескольким кюри, и система выдерживается в течение нескольких дней. Ядерно-химические процессы, развива-

* Для ознакомления с методом газовой радиохроматографии можно рекомендовать работы⁹⁰⁻⁹⁴.

ющиеся в системе, приводят к образованию разнообразных меченых соединений.

Основное количество работ, в которых была использована эта методика, касается препаративного аспекта метода. Однако имеется также несколько работ, в которых предметом исследования являлись механизмы образования тритированных соединений. Так, например, Янг и Гант провели цикл исследований¹⁰⁰⁻¹⁰³ по выяснению роли различных путей образования тритированных продуктов при экспозиции этана, этилена, циклопропана и пропана, содержащих газообразный тритий. Основным вывод, вытекающий из этих исследований, состоит в том, что образование меченых соединений происходит за счет двух типов реакций: реакций, инициированных ионами HeT^+ , и реакций, инициированных β -частицами.

В соответствии с принятой в настоящее время точкой зрения¹⁰⁴ образование меченых соединений по методу Вильцбаха протекает в основном за счет радиационных процессов. По этой причине работы по исследованию процесса введения метки в органические соединения методом Вильцбаха дают лишь ограниченную информацию о реакциях ионов HeT^+ . Рассматриваемый же нами радиохимический метод исследования ионно-молекулярных реакций лишен этого недостатка.

1. Реакции ионов HeT^+ с алканами и циклоалканами

Реакции молекулярных ионов HeT^+ , образующихся при β -распаде молекулярного трития, с метаном, этаном, пропаном, *n*- и изо-бутаном, а также с циклоалканами от C_3 до C_6 были предметом детальных исследований группы ученых Римского университета¹⁰⁵⁻¹⁰⁷. В табл. 4 и 5 даны

ТАБЛИЦА 4

Продукты взаимодействия ионов HeT^+ с алканами

Алканы	Выходы продуктов, %						Суммарный выход
	CH_4T	$\text{C}_2\text{H}_6\text{T}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{T}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{T}$	<i>n</i> - $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{T}$	изо- $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{T}$	
CH_4	40	2	13	—	—	—	55
C_2H_6	14	34	—	—	—	—	48
C_3H_8	12,8	5,1	—	12,3	—	—	30,2
<i>n</i> - C_4H_{10}	15,2	6,2	2,5	2,3	15,3	—	41,5
изо- C_4H_{10}	23,4	1,7	3,5	3,2	—	17,9	49,7

ТАБЛИЦА 5

Продукты взаимодействия ионов HeT^+ с циклоалканами

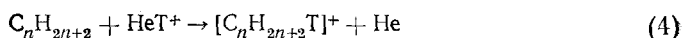
Циклоалканы	Выходы продуктов, %						исходный циклоалкан-Т
	HT	CH_3T	$\text{C}_2\text{H}_5\text{T}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{T}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{T}$	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{T}$	
Циклопропан	~35	23,0	3,7	12,1	2,2	6,7	19,2
Циклобутан	~45	1,3	6,1	11,1	—	8,4	6,9
Циклопентан	~65	—	2,6	4,1	4,6	3,4	11,1
Циклогексан	75	—	1,2	1,6	2,7	3,0	9,7

выходы меченых продуктов взаимодействия ионов HeT^+ с алканами и циклоалканами соответственно.

Из приведенных в этих таблицах результатов можно сделать следующие основные выводы: а) суммарный выход тритированных углеводо-

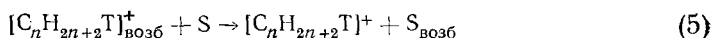
родов является относительно низким (от 25 до 55%); оставшаяся доля активности, как предполагают авторы, приходится на HT^* ; б) во всех исследованных системах с большим выходом образовывался меченый исходный углеводород; в) реакции ионов HeT^+ с алканами не сопровождаются процессами изомеризации; г) при взаимодействии ионов HeT^+ с циклоалканами с большими выходами образуются соответствующие меченые циклические углеводороды, что указывает на сохранение циклической структуры промежуточных частиц.

Обсуждая результаты исследования реакций ионов HeT^+ с алканами, Какаче и сотр.^{105, 106} считают, что первой стадией этих реакций является протонирование (точнее, тритонирование) исходного углеводорода в соответствии с общей схемой:

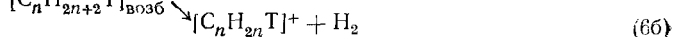
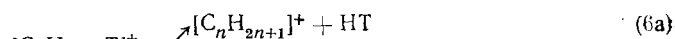


Реакция (4) аналогична хорошо известному в масс-спектрометрии газофазному протонированию простейших углеводородов, например метана, ионами H_3^+ , D_3^+ , CHO^+ , CH_5^+ , CH_4^+ ¹⁰⁸⁻¹¹⁷, этана — ионами CH_5^+ , H_3^+ , D_3^+ , CHO^+ ^{108, 111, 115} и дейтерированного пропана — ионами CH_5^+ ¹¹⁸.

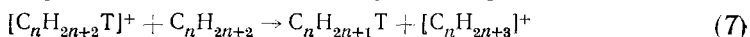
Образующиеся в результате реакции (4) ониевые ионы $[\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{T}]^+$ находятся в возбужденном состоянии, причем их энергия возбуждения увеличивается с возрастанием n . Часть этих возбужденных молекулярных ионов стабилизируется при столкновениях с молекулами окружающей среды:



а часть претерпевает мономолекулярный распад по различным, энергетически разрешенным направлениям, причем наиболее вероятными и общими для всех изученных систем являются следующие реакции фрагментации:



Стабилизированные тритонированные углеводороды далее вступают в термонейтральную реакцию переноса протона с неактивными молекулами субстрата, образуя исходные меченые углеводороды **:



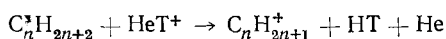
Таким образом, последовательно протекающие процессы (4), (5), (7) объясняют образование меченого исходного соединения — одного из основных продуктов реакций ионов HeT^+ с алканами; а уменьшение устойчивости ониевых ионов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{T}^+$ с увеличением числа атомов углерода объясняет уменьшение выхода соответствующих тритированных углеводородов при переходе от метана к бутану.

Как уже отмечалось, одной из особенностей реакций ионов HeT^+ с алканами является сравнительно низкий суммарный выход тритированных углеводородов. Несмотря на то что в работах Какаче и сотр. не определялся выход тритида водорода можно с уверенностью предположить, что оставшаяся доля активности приходится именно на это соединение. Это предположение подкрепляется значительным выходом HT в реакциях ионов HeT^+ с циклоалканами (см. табл. 5).

* К сожалению, авторы рассматриваемых работ не проводили анализ на содержание тритида водорода в случае реакций ионов HeT^+ с алканами.

** Подобные реакции хорошо известны в масс-спектрометрии¹¹¹.

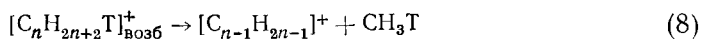
В соответствии с вышеприведенными общими схемами первых стадий ионных процессов образование меченого водорода может быть объяснено фрагментацией значительной доли возбужденных ониевых ионов $[C_nH_{2n+2}T]^+$ по реакции (6а). Однако если предположить, что все атомы водорода в возбужденном тритированном углеводороде равноценны, то в результате статистического распределения атомов трития отношение активности водорода (A_{HT}) к активности соответствующего карбкатиона ($A_{C_nH_{2n+2}T^+}$) будет равно $2/(2n+1)$, а это в свою очередь означает, что суммарный выход тритированных углеводородов, образующихся в основном при последующих взаимодействиях карбкатионов $C_nH_{2n+2}T^+$, должен быть значительно выше, чем выход HT. Так, например, при взаимодействии HeT^+ с бутаном около 80% активности должно переходить в углеводороды. Подобные рассуждения послужили основанием для предположения, что молекулярные ионы HeT^+ проявляют не только сильные протонирующие свойства, но и также свойства льюисовских кислот, т. е. эти частицы способны вызывать отрыв гидрид-иона от углеводородов, образуя HT в качестве единственного тритийсодержащего продукта:



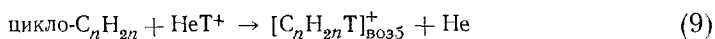
Такое предположение позволяет объяснить низкий выход меченых углеводородов.

На наш взгляд Какаче и сотр.^{105, 106}, приписывая иону HeT^+ свойства льюисовских кислот в реакциях этих частиц с алканами от C_2 до C_4 , необоснованно умалчивают о возможности протекания реакций отрыва гидрид-иона в системе T_2-CH_4 . Действительно, если HeT^+ реагировал бы только как кислота Бренстеда по реакциям (4—7), то выход меченых углеводородов должен быть значительно выше полученного авторами. По данным Алипранди и Вольпи¹¹¹, около 50% метониевых ионов должно стабилизироваться, а затем по реакции (7) давать тритированный метан. Остальные 50% ионов распадаются по реакции (6), образуя в соответствии с приведенной выше формулой 20% HT и 30% CH_3T . Таким образом, суммарная активность углеводородов должна составить 80%, что значительно выше полученной в эксперименте.

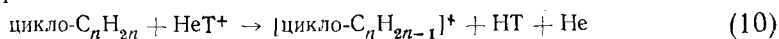
Образование остальных продуктов взаимодействия ионов HeT^+ с алканами может быть объяснено последующими реакциями карбениевых ионов $C_nH_{2n}T^+$, возникающих по реакции 6б, с молекулами субстрата, а также иными путями фрагментации возбужденных ониевых ионов $[C_nH_{2n+2}T]^+$. Так, например, авторы¹⁰⁶ предполагают, что CH_3T , найденный во всех исследованных системах с высоким выходом, образуется в результате следующего мономолекулярного распада тритонированных углеводородов:



Аналогичным образом могут быть объяснены результаты исследования реакций ионов HeT^+ с циклоалканами (см. табл. 5). Интересно отметить, что по мере увеличения молекулярного веса исходного циклического углеводорода возрастает выход HT от 35% для цикло- C_3H_6 до 75% для цикло- C_6H_{12} . Авторы объясняют эту закономерность тем, что в конкуренции между переносом тритона



и отрывом гидрид-иона



реакция (10) становится преобладающей при переходе от цикло- C_3H_6 к цикло- C_6H_{12} .

Обнаружение среди продуктов ионно-молекулярных взаимодействий меченых циклических углеводородов доказывает, что образующиеся в реакции (9) ониевые катионы имеют также циклическую структуру. Эти результаты являются прямым доказательством образования газофазных циклоалкиониевых ионов, существование которых предполагалось давно, но экспериментально доказано не было *.

2. Реакции ионов HeT^+ с ароматическими углеводородами

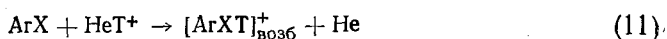
О газофазных ионно-молекулярных реакциях, инициированных β -распадом T_2 в среде ароматических углеводородов (толуол, анизол, фтор-, хлор-, бромбензол и α, α, α -трифтортолуол) сообщалось в работах ¹²¹⁻¹²⁴. Обсуждение результатов этих работ мы проведем с трех точек зрения: механизмы образования продуктов, внутримолекулярное распределение трития в продуктах и относительная реакционная способность ароматических соединений.

ТАБЛИЦА 6

Продукты взаимодействия ионов HeT^+ с ароматическими соединениями

Ароматическое соединение	Выход продуктов, %		
	Исх. соед.-Т	Бензол-Т	Другие продукты
$C_6H_5CH_3$	60 ± 8	$3,8 \pm 0,5$	метан-Т (около 8%)
$C_6D_5CD_3$	60 ± 8	$3,6 \pm 0,5$	метан-Т (около 6%)
$C_6H_5C_4H_9$	65 ± 10	25 ± 4	толуол-Т ($0,9 \pm 0,1\%$), этилбензол-Т и ксилолы-Т ($3,6 \pm 0,4\%$)
$C_6H_5OCH_3$	49 ± 10	$2,0 \pm 0,2$	—
C_6H_5F	67 ± 10	$< 0,2$	—
C_6H_5Cl	76 ± 10	$3,7 \pm 0,8$	—
C_6H_5Br	69 ± 10	8 ± 1	—
$C_6H_5CF_3$	81 ± 10	$2,9 \pm 0,3$	—

В табл. 6 представлены выходы идентифицированных продуктов рассматриваемых реакций. Видно, что основными продуктами во всех исследованных системах являются меченые исходные соединения и бензол, причем суммарный выход тритийсодержащих углеводородов значительно выше, чем в случае реакций ионов HeT^+ с алканами и циклоалканами. На основании этих данных было сделано предположение, что большая стабильность протонированных аренов, образующихся по весьма экзотермической (-100 ккал/моль) реакции



позволяет значительной части этих ионов стабилизироваться при столкновениях с молекулами ароматического углеводорода ArX ($X = CH_3, C_4H_9, OCH_3, F, Cl, Br, CF_3$). Стабилизированные тритированные ионы затем передают протон молекулам субстрата в соответствии с термoneйтральной реакцией

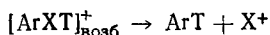


где \overline{ArX} означает меченое соединение.

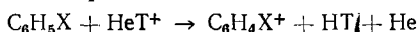
* Об образовании таких ионов в растворах имеются многочисленные сообщения ¹¹⁹⁻¹²⁰.

Таким образом, реакции (11) и (12) приводят к образованию основных продуктов исследованных реакций — тритированных исходных ароматических углеводов.

Часть возбужденных тритонированных молекул, избежавших стабилизации, подвергается мономолекулярной фрагментации

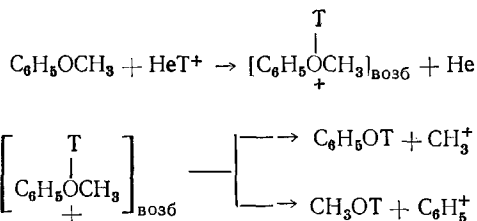


Как уже отмечалось, суммарная активность идентифицированных продуктов была ниже, чем активность ионов HeT^+ , генерированных за время опыта. Какаче и сотр. в большинстве случаев^{121, 122} не дают объяснения этого дефицита активности, а в некоторых¹²³ считают, что часть активности теряется на стенках реакционного сосуда или содержится в недетектируемых при данных условиях анализа продуктах, которые образуются при взаимодействии HeT^+ с нуклеофильными примесями, присутствующими в реакционной смеси в следовых количествах. На наш взгляд более логичным и более последовательным в связи с предыдущими работами было бы предположение, что в данных реакциях, так же как и в реакциях с алканами и циклоалканами, ионы HeT^+ обладают не только протонирующими свойствами, но и свойствами льюисовских кислот, т. е. реагируют с ароматическими соединениями по реакции



с образованием HT , выход которого авторы, к сожалению, не определяли.

Кроме того, несомненно, что в случае реакций с ароматическими соединениями, имеющими заместители с неподеленными электронными парами ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$) некоторая часть ионов HeT^+ взаимодействует с этими электронными парами, образуя соответствующие оксониевые и галогенониевые ионы. Мономолекулярная фрагментация или последующие бимолекулярные взаимодействия этих ионов приводят к образованию меченых спиртов или галогенводородов. Так, например, реакции



конкурирующие с ранее рассмотренными, могут объяснить относительно низкий выход (51%) меченых продуктов, найденных в работе¹²³. Приходится сожалеть, что авторы не предприняли попытки обнаружить среди продуктов реакций меченые соединения, образующиеся в результате электрофильной атаки ионов HeT^+ на гетероатомы заместителей.

Весьма ценные сведения о развивающихся ионно-молекулярных процессах и о природе промежуточных протонированных аренов могут быть получены при изучении внутримолекулярного распределения трития в конечных продуктах реакций. При этом можно предположить, что распределение метки в конечных продуктах отражает избирательность первоначальных взаимодействий ионов HeT^+ с различными положениями реагирующей молекулы.

Исследование внутримолекулярного распределения трития в продуктах взаимодействия ионов HeT^+ с толуолом, анизолом, α, α, α -трифторто-

луолом и галогенбензолами выполнено в работах ¹²¹⁻¹²⁴. Результаты этих исследований представлены на рис. 1. Из этих данных можно сделать следующий общий вывод. В газовой фазе ионы HeT^+ при взаимодействии с π -электронами ароматического кольца проявляют заметную, хотя и невысокую, избирательность. Тот факт, что избирательность протонирования низка, хорошо согласуется с общим правилом, известным

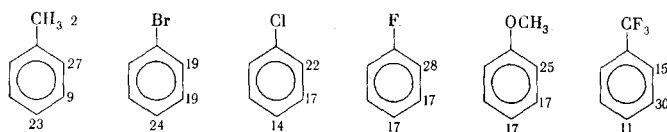


Рис. 1. Внутримолекулярное распределение трития в продуктах взаимодействия ионов HeT^+ с ароматическими углеводородами. Цифры означают относительное количество активности (%), приходящееся на каждое положение

для электрофильного замещения в растворах, согласно которому при повышении реакционной способности электрофильных частиц позиционная избирательность понижается ¹²⁵. Из известных кислот Бренстеда газофазный несольватированный ион HeT^+ является одним из самых реакционноспособных образований. Поэтому неудивительно, что в изученных реакциях он проявляет низкую избирательность.

ТАБЛИЦА 7

Относительная реакционная способность ароматических соединений в реакции с ионами HeT^+

Ароматическое соединение	Реакционноспособность по отношению к бензолу
α, α, α -Трифтортолуол	0,8
Бензол	1,0
Фторбензол	1,2
Толуол	1,5
Хлорбензол	1,6
Бромбензол	2,0
Бензонитрил	2,2
Анизол	3,0

ТАБЛИЦА 8

Продукты взаимодействия метил-катионов ST_3^+ с метаном

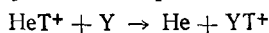
Продукт	Выход. %
CHT_3	<5,0
HT	28,7
Этилен	10,9
Этан	1,0
Пропан	0,8
Пропилен	<0,02
n-Бутан	0,3

В табл. 7 представлены данные по изучению селективности ароматических соединений в реакциях с ионами HeT^+ (конкурентные реакции). Эти данные показывают, что для всех исследованных веществ, за исключением α, α, α -трифтортолуола, реакционная способность по отношению к ионам HeT^+ выше реакционной способности бензола. Причем следует отметить, что селективность ароматических соединений в реакциях с ионами HeT^+ невелика. Эти результаты также находят свое объяснение в высокореакционной электрофильной природе тритонированного гелия.

В хорошем соответствии с результатами обсуждаемых работ находят результаты исследования реакций ближайшего аналога тритонированного гелия — иона D_2T^+ с газообразными ароматическими углеводородами (при давлении 760 мм рт. ст. и комнатной температуре) ^{126, 127}.

В заключение этого раздела отметим, что β -распад молекулярного трития в системах, содержащих благородные газы (Y) позволяет изучать

реакции тритированных ионов этих благородных газов $Y\text{T}^+$ ¹²⁸. В основе радиохимического метода генерирования тритированных ионов благородных газов лежит экзотермическая реакция



Единственная работа, выполненная в этом направлении, посвящена исследованию реакций ионов NeT^+ и XeT^+ с метаном ¹²⁸. Установлено, что эти реакции аналогичны ранее рассмотренным реакциям ионов HeT^+ с метаном.

Дальнейшее использование радиохимического метода изучения реакций протонированных благородных газов, несомненно, дополнит сведения, полученные при масс-спектрометрическом ^{129–134}, радиационном ¹³⁵ и теоретическом ⁶⁵ исследовании этих интересных реакционноспособных образований.

V. ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ, ИНИЦИИРОВАННЫЕ β -РАСПАДОМ ТРИТИРОВАННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

1. Реакции карбениевых ионов с алканами и циклоалканами

Большая часть исследованных реакций карбениевых ионов, генерируемых при β -распаде тритированных углеводородов, относится к бимолекулярному взаимодействию этих частиц с нерадиоактивными источниками соответствующих ионов. Так, например, были изучены реакции метил-катионов с метаном ⁴², этил-катионов с этаном ^{45, 79}, пропи-л-катионов с пропаном ⁸⁶, циклопентил-катионов с цикlopentanом ⁸⁷. Результаты этих исследований представлены в табл. 8, 9, 10 и 11.

ТАБЛИЦА 9

Продукты взаимодействия
этил-катионов $\text{C}_2\text{H}_4\text{T}^+$ с этаном

Продукт	Выход, %
Водород	$11,6 \pm 0,10$
Метан	$3,0 \pm 0,10$
Этилен	$5,5 \pm 0,03$
Пропан	$1,6 \pm 0,50$
Бутан	$2,7 \pm 0,20$
Пропилен	—

ТАБЛИЦА 10

Продукты взаимодействия
пропил-катионов $\text{C}_3\text{H}_6\text{T}^+$
с пропаном

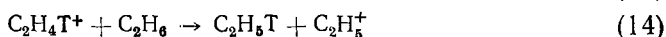
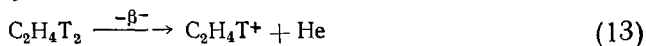
Продукт	Выход, %
Водород	9,3
Метан	7,9
Этан	1,9
Этилен	4,9
Ацетилен	0,7
Пропан	6,0
Метилацетилен + +аллен	$\sim 4,9$

ТАБЛИЦА 11

Продукты взаимодействия
циклопентил-катионов
 $\text{C}_5\text{H}_8\text{T}^+$ с цикlopentanом

Продукт	Выход, %
Метан	1,6
Этан	0,4
Пропан	0,5
Бутан	0,7
Пентен	3,5

Следует отметить, что экспериментальная техника исследования не позволяла авторам определять выходы продуктов весьма важной реакции захвата карбкатионами иона H^- от реагирующих молекул (за исключением метил-катиона). В результате таких реакций переноса гидрид-иона образуются молекулы исходного углеводорода, но имеющие на один атом трития меньше. Например, подобные процессы, развивающиеся в системе $\text{C}_2\text{H}_4\text{T}_2 - \text{C}_2\text{H}_6$

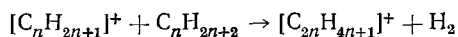


приводят к образованию монотритированного этана, выход которого не удастся определить на фоне большого количества исходного дважды три-

тированного этана*. Однако, несмотря на то что для этил-, пропил- и циклопентил-катионов не получено прямого экспериментального доказательства протекания процессов, аналогичных реакциям (13) и (14), на основании низкого выхода идентифицированных продуктов (от 23 до 7%) можно сделать предположение, что подобные процессы играют существенную роль.

Принимая это допущение и учитывая уменьшение выхода обнаруженных тритированных продуктов с увеличением молекулярного веса иона, можно прийти к заключению, что перенос гидрид-иона от молекулы углеводорода к карбкатиону более характерен для тяжелых ионов. Имеются многочисленные масс-спектрометрические исследования, в которых показано, что реакция переноса гидрид-иона характерна для всех низших алканов^{113, 115, 116, 135}.

Как известно¹³⁹, другой характерной реакцией карбкатионов является реакция конденсации



Подобные реакции приводят к образованию новых карбениевых ионов. Последующее участие этих ионов в реакции переноса гидрид-иона обуславливает образование более тяжелых углеводородов. Так, реакция конденсации метил-катиона и метана приводит к образованию меченого этил-катиона. Последний с метаном не реагирует, однако в присутствии даже небольшого количества пропана быстро вступает в реакцию отрыва гидрид-иона, образуя меченый этан (см. табл. 8). Возможно также, что аналогичные процессы происходят в системе $C_2H_4T_2-C_2H_6$. В этом случае реакции конденсации дают меченый бутан.

Рассмотрев два основных типа реакций карбениевых ионов, генерируемых при β -распаде тритированных углеводородов (с алканами и циклоалканами), не будем подробно обсуждать механизм процессов образования всех остальных обнаруженных продуктов, а лишь отметим, что в этих процессах принимают участие вторичные ионы, возникающие при фрагментации возбужденных первичных молекулярных ионов. Более детальное обсуждение данного вопроса можно найти в ранее цитированных оригинальных работах.

2. Реакции карбениевых ионов с ароматическими соединениями

Радиохимический метод исследования ионно-молекулярных реакций был использован для изучения газофазных взаимодействий свободных

ТАБЛИЦА 12

Продукты взаимодействия метил-катионов, ST_3^+ , с бензолом и толуолом

Ароматический углеводород	Выход продуктов, %				
	бензол	толуол	<i>n</i> -ксилол	<i>m</i> -ксилол	<i>o</i> -ксилол
Бензол	52 ± 3	48 ± 3	—	—	—
Толуол	7 ± 1	24 ± 2	14 ± 2	39 ± 2	17 ± 2

метил-катионов с бензолом, толуолом, *m*-, *o*- и *n*-ксилолами¹⁴⁰, а также жидкофазных реакций фенил-катионов с бензолом⁸⁹. Из табл. 12 и 13, в которых представлены относительные выходы меченых продуктов вза-

* Газохроматографическая методика изотопного анализа известна лишь для метана^{136, 137}.

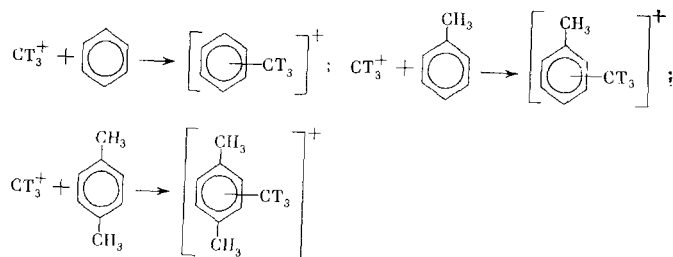
имедействия метил-катионов с бензолом, толуолом и изомерными ксилолами, видно, что в основном образуются тритированные ароматические углеводороды, имеющие то же строение, что и исходные соединения, а также продукты метилирования последних.

ТАБЛИЦА 13

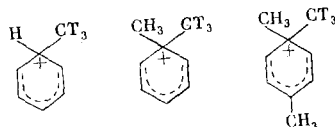
Продукты взаимодействия метил-катионов CT_3^+ с изомерами ксилола

Субстрат	Выход продуктов, %					
	<i>n</i> -ксилол	<i>m</i> -ксилол	<i>o</i> -ксилол	мезитилен	псевдокумол	геммелитол
<i>n</i> -Ксилол	31±2	—	—	13±1	49±1	7±1
<i>m</i> -Ксилол	—	42±2	—	20±1	26±2	12±2
<i>o</i> -Ксилол	—	—	49±3	16±1	24±3	11±1

При взаимодействии метил-катионов с ароматическими углеводородами происходит перекрывание свободной *p*-орбитали карбениевого атома с π -орбиталями ароматического кольца, приводящее к образованию соответствующих π -комплексов:



Известно, что такие π -комплексы могут изомеризоваться в σ -структуры типа:

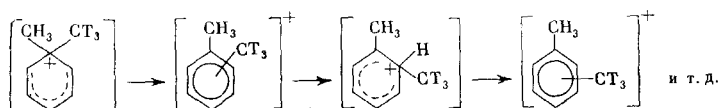


Дальнейшее превращение этих σ -комплексов может происходить по двум механизмам. Первый заключается в мономолекулярном распаде с образованием молекул исходных соединений *. Доказательством того, что образование меченых субстратов происходит именно по этому механизму, может являться тот факт, что среди продуктов взаимодействия метил-катионов с ксилолами были найдены меченые ксилолы того же строения, что и исходные соединения.

Второй механизм превращения σ -комплексов заключается в депротонировании этих промежуточных частиц. Процессы депротонирования приводят к образованию меченых продуктов метилирования исходных ароматических соединений. Интересно отметить, что в системе CT_4 — толуол в результате таких процессов меченый *m*-ксилол образуется с выходом, превышающим выходы *o*- и *n*-ксилолов. Эти результаты не согласуются с известным правилом ориентации для реакций электрофильного замещения в растворах. Это несоответствие, по-видимому, можно

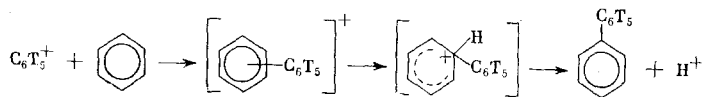
* Высокий выход тритированного бензола в системе CT_4 — C_6H_6 , по-видимому, связан с наличием изотопного обмена между атомами трития и протия в промежуточных фенониевых ионах.

объяснить наличием перегруппировок в промежуточных фенолиевых ионах*:

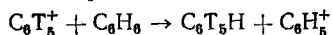


Процессы мономолекулярного депротонирования промежуточных фенолиевых ионов являются процессами эндотермическими ($\Delta Q \approx 100$ ккал/моль), и поэтому могут осуществляться лишь при столкновении ионов с молекулами, способными присоединить протон (в данном случае такими молекулами являются молекулы толуола). Время между столкновениями частиц в реакционной системе составляет около 10^{-9} сек. Время перегруппировок, вероятно, близко к периоду атомных колебаний (10^{-13} сек). Таким образом, перегруппировки, связанные с миграцией метильных групп, могут происходить неоднократно, прежде чем промежуточный фенолиевый ион потеряет протон при бимолекулярном столкновении с окружающими молекулами. Убедительным доказательством наличия перегруппировок фенолиевых ионов могут служить результаты опытов по изучению взаимодействия метил-катионов с изомерами ксилола. Независимо от того, какой изомер использовался в качестве исходного вещества, наблюдалось образование всех трех возможных изомеров триметилбензола.

Исследование реакций фенил-катионов, генерируемых при β -распаде трития в полностью тритированном бензоле, с нерадиоактивными молекулами бензола показали, что единственным продуктом этих реакций является меченый дифенил⁸⁹. Образование этого продукта может быть объяснено с помощью тех же процессов, что и образование продуктов метилирования в реакциях метил-катионов с ароматическими соединениями. Схематически эти процессы можно представить следующим образом:



Наряду с меченым дифенилом возможно также образование бензола- T_5 . Этот продукт может получаться по хорошо известной для карбениевых ионов реакции отрыва гидрид-иона



К сожалению, использованная в работе⁸⁹ методика анализа продуктов не позволяла производить изотопный анализ тритированных молекул бензола.

3. Реакции карбениевых ионов с соединениями, молекулы которых содержат атомы с неподеленными электронными парами

Для изучения этой группы ионно-молекулярных реакций в качестве исходных веществ были использованы неорганические и органические кислородсодержащие (вода, спирты, простые эфиры)^{44, 142-144}, галогенсодержащие (галогенводороды и этилгалогениды)¹⁴⁵ и азотсодержащие (амины)¹⁴⁶ соединения.

* Подобные процессы происходят, например, при изомеризации ксилолов в присутствии кислотных катализаторов¹⁴¹.

а) Реакции карбениевых ионов с кислородсодержащими соединениями

В табл. 14 и 15 представлены результаты анализа продуктов взаимодействия метил-катионов с водой, спиртами и простыми эфирами. Видно, что основным продуктом взаимодействия метил-катионов с водой и

ТАБЛИЦА 14

 Продукты взаимодействия метил-катионов, CT_3^+ с водой и спиртами

Исходные вещества	Выход, %					
	H_2O	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$
H_2O	11 ± 1	89 ± 1	—	—	—	—
CH_3OH	4 ± 1	86 ± 2	10 ± 1	—	—	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	2 ± 1	80 ± 2	—	18 ± 1	—	—
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	—	85 ± 2	—	—	15 ± 1	—
$\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	—	100	—	—	—	—
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	—	94 ± 1	—	—	—	6 ± 1
$\text{втор-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	—	100	—	—	—	—
$\text{изо-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	—	100	—	—	—	—

ТАБЛИЦА 15

 Продукты взаимодействия метил-катионов, CT_3^+ с эфирами

Исходный эфир ROR_x	Продукты	Q^* , %	$Q_{\text{РОСТ}_3}/Q_{\text{РОСТ}_3} + Q_{\text{R}_x\text{ОСТ}_3}$	$I_{\text{R}_x}^{**}$, эв
CH_3OCH_3	CT_3OCH_3	100	0,50	9,86
$\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$	CT_3OCH_3	74 ± 4	0,74	8,8
	$\text{CT}_3\text{OC}_2\text{H}_5$	26 ± 3	—	—
$\text{CH}_3\text{OC}_3\text{H}_7$	CT_3OCH_3	90 ± 3	0,90	8,69
	$\text{CT}_3\text{OC}_3\text{H}_7$	10 ± 3	—	—
$\text{CH}_3\text{OC}_3\text{H}_7\text{-изо}$	CT_3OCH_3	91 ± 2	0,91	7,9
	$\text{CT}_3\text{OC}_3\text{H}_7\text{-изо}$	9 ± 2	—	—
$\text{CH}_3\text{OC}_4\text{H}_9$	CT_3OCH_3	90 ± 4	0,90	8,64
	$\text{CT}_3\text{OC}_4\text{H}_9$	10 ± 4	—	—
$\text{CH}_3\text{OC}_4\text{H}_9\text{-трет}$	CT_3OCH_3	91 ± 5	0,91	7,42
	$\text{CT}_3\text{OC}_4\text{H}_9\text{-трет}$	9 ± 4	—	—
$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)\text{OH}$	CT_3OCH_3	19 ± 1	0,50	7,0
	$\text{CT}_3\text{O}(\text{CH}_2)\text{OH}$	1	—	—
	CT_3OH	79 ± 1	—	—
$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5$	CT_3OCH_3	44 ± 2	0,55	9,4
	$\text{CT}_3\text{OC}_6\text{H}_5$	36 ± 1	—	—
	$\text{CT}_3\text{C}_6\text{H}_5$	1	—	—
	$\text{CT}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$	20 ± 4	—	—
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	CT_3OCH_3	51 ± 4	0,88	7,73
	$\text{CT}_3\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	7 ± 1	—	—
	$\text{CT}_3\text{C}_6\text{H}_5$	26 ± 5	—	—
	$\text{CT}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OCH}_3$	15	—	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3$	$\text{CT}_3\text{OC}_2\text{H}_5$	26 ± 3	0,26	9,86
	CT_3OCH_3	74 ± 4	—	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{CT}_3\text{OC}_2\text{H}_5$	100	0,50	8,8
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_3\text{H}_7$	$\text{CT}_3\text{OC}_2\text{H}_5$	72 ± 2	0,72	8,69
	$\text{CT}_3\text{OC}_3\text{H}_7$	28 ± 2	—	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CT}_3\text{OC}_2\text{H}_5$	61 ± 3	0,95	7,73
	$\text{CT}_3\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	3 ± 1	—	—
	$\text{CT}_3\text{C}_6\text{H}_5$	22 ± 4	—	—
	$\text{CT}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	14 ± 4	—	—
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OC}_3\text{H}_7$	$\text{CT}_3\text{OC}_3\text{H}_7$	100	0,5	9,4
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OC}_4\text{H}_9$	$\text{CT}_3\text{OC}_3\text{H}_7$	54 ± 3	0,54	8,64
	$\text{CT}_3\text{OC}_4\text{H}_9$	46 ± 3	—	—

* Q — выход продуктов реакции.

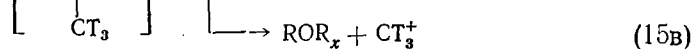
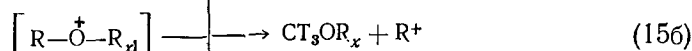
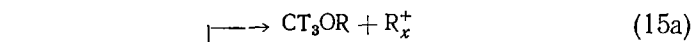
** I — потенциал ионизации.

спиртами является тритированный метиловый спирт, а продуктами взаимодействия метил-катионов с простыми эфирами — соответствующие меченые метилсодержащие эфиры.

Для удобства обсуждения этих результатов исходные кислородсодержащие вещества обозначим как ROR_x (где R и R_x —H или органические радикалы). В силу электрофильной природы карбениевых ионов при взаимодействии метил-катионов с соединениями рассматриваемого типа наиболее характерными будут реакции присоединения этих частиц к атомам, имеющим неподеленные пары электронов (в данном случае, к атомам кислорода). В результате такого присоединения образуются воз-

бужденные * оксониевые ионы $\left[\begin{array}{c} R-\overset{+}{O}-R_x \\ | \\ CT_3 \end{array} \right]$. Известно, что такие они-

вые ионы существуют как в газовой, так и в жидкой фазах^{111, 113, 117}. Так как частота соударения частиц при атмосферном давлении на 2—3 порядка меньше частоты колебания связи, то прежде чем произойдет столкновение образовавшегося оксониевого иона с какой-либо частицей, протекает время, достаточное для перераспределения энергии возбуждения по всему иону. В том случае, если часть ее, локализуемая на связи O-радикал, превысит энергию активации распада оксониевого иона по этой связи, последняя разрывается. Возможные направления фрагментации оксониевого иона отражает следующее уравнение:



Одним из наиболее важных факторов, от которых зависит вероятность распада иона по тому или иному каналу, является стабильность

образующихся продуктов, и прежде всего стабильность заряженных фрагментов¹⁴⁹. Как следует из уравнения (15), такими заряженными фрагментами являются карбениевые ионы CT_3^+ , R^+ , R_x^+ . Известно, что мерой стабильности карбениевых ионов могут служить потенциалы ионизации соответствующих радикалов¹⁵⁰. Большей устойчивостью обладают те ионы, которые можно рассматривать, как продукты ионизации радикала с меньшим потенциалом ионизации.

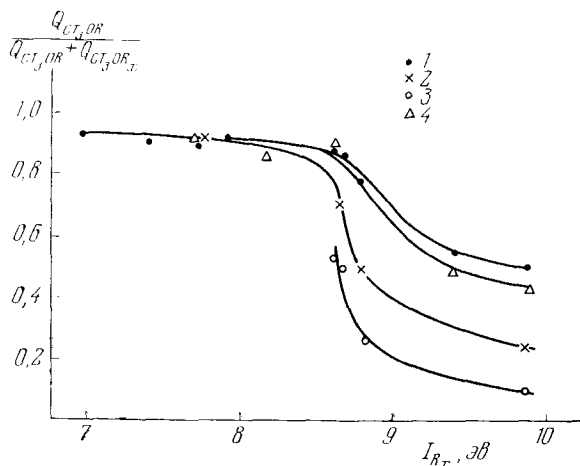


Рис. 2. Зависимость относительных выходов продуктов взаимодействия метил-катионов с эфирами ROR_x от потенциалов ионизации R_x ; 1 — CH_3OR_x , 2 — $C_2H_5OR_x$, 3 — $C_3H_7OR_x$, 4 — $C_6H_5OR_x$

В пределах каждой из

* Энергия возбуждения переходного комплекса будет определяться энергией возбуждения карбкатиона и энергией сродства этого катиона к молекуле эфира. Последняя для большинства исследованных реакций превышает 100 ккал/моль¹⁴⁸.

исследованных серий эфиров ROR_x реакции (15б) и (15в) приводят к образованию одних и тех же заряженных фрагментов (CT_3^+ и R^+). Лишь в реакции (15а) для разных исходных эфиров образуются различные ионы R_x^+ . Можно было ожидать, что устойчивость этих ионов и будет в основном определять направление фрагментации переходного оксониевого иона. Действительно, из табл. 15 видно, что при взаимодействии метил-катионов с простыми эфирами ROR_x относительные выходы эфиров CT_3OR изменяются симбатно с потенциалами ионизации радикалов R_x . На рис. 2 представлена графическая зависимость этих величин для реакций метил-катионов с простыми эфирами. Видно, что выходы эфиров $ROCT_3$ изменяются по закону, близкому к экспоненциальному, вплоть до некоторого значения I_{R_x} (около 8,6 эв), а затем с изменением потенциалов выходы продуктов остаются практически постоянными. Для объяснения отсутствия зависимости выходов продуктов от потенциалов ионизации радикалов при $I < 8,6$ эв можно сделать следующее предположение. В результате β -распада трития в составе CT_4 возможно образование некоторого количества возбужденных метил-катионов. Эти катионы, реагируя с эфирами, дают сильно возбужденные оксониевые ионы, фрагментация которых будет идти по различным направлениям с равной вероятностью.

Отсутствие меченых эфиров среди продуктов взаимодействия метил-катионов со спиртами показывает, что мономолекулярное отщепление термодинамически малоустойчивого иона H^+ от промежуточного гидро-

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ CT_3-O-R_x \\ + \end{array}$$
 диалкилоксониевого иона является процессом маловероятным по сравнению с отщеплением значительно более стабильного иона R_x^+ . В случае реакций метил-катионов с эфирами ароматического ряда необходимо учитывать возможность процессов алкилирования ароматического кольца. Подробнее эти процессы будут рассмотрены ниже.

б) Реакции карбениевых ионов с галогенсодержащими соединениями

Результаты исследования¹⁴⁵ ионно-молекулярных реакций метил-катионов с галогеноводородами (HCl , HBr и HI) и этилгалогенидами (C_2H_5Cl , C_2H_5Br и C_2H_5I) представлены в табл. 16.

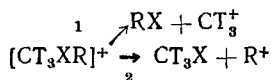
ТАБЛИЦА 16

Продукты взаимодействия метил-катионов CT_3^+ с галогеноводородами и этилгалогенидами

Исходное соединение	Выходы, %			
	CH_3X	C_2H_5X	<i>изо</i> - C_3H_7X	<i>н</i> - C_3H_7X
HCl	100	—	—	—
HBr	100	—	—	—
HI	100	—	—	—
C_2H_5Cl	15 ± 1	49 ± 2	25 ± 2	11 ± 3
C_2H_5Br	37 ± 1	43 ± 2	20 ± 3	—
C_2H_5I	100	—	—	—

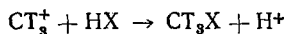
Как видно из приведенных в табл. 16 данных, реакции метил-катионов с галогеноводородами ведут к образованию соответствующих меченых метилгалогенидов, а реакции этих частиц с этилгалогенидами к образованию метил-, этил- и пропилгалогенидов.

Несомненно, что первой стадией этих реакций является взаимодействие свободной *p*-орбитали карбокатиона с неподеленными электронными парами атомов галогенов. В результате такого взаимодействия образуются соответствующие галогенониевые ионы CT_3XR . Мономолекулярный распад комплекса $[CT_3XR]^+$ может проходить по двум направлениям. Первое направление является реакцией, обратной изучаемой. Превращение же комплекса по второму направлению

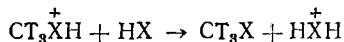


приводит к образованию соответствующего меченого метилгалогенида. Такой механизм образования тритийсодержащего метилгалогенида может быть принят только для случая реакций метил-катионов с этилгалогенидами.

В случае же реакций CT_3^+ с галогенводородами тепловой эффект реакции



составляет около 100 ккал/моль, а это означает, что превращение ониевого иона не может происходить мономолекулярно. Для объяснения механизма образования меченых метилгалогенидов можно было бы привлечь процессы бимолекулярной фрагментации промежуточных ионов:



Однако при сравнении величин сродства галогенводородов и соответствующих метилгалогенидов к протону оказывается, что эта реакция также является энергетически невыгодной. Действительно, сродство HCl , HBr и HI к протону составляет 140, 141 и 145 ккал/моль¹⁵¹, а сродство CH_3Cl , CH_3Br и CH_3I — 160, 163 и 170 ккал/моль¹⁵² соответственно. Поэтому механизм образования метилгалогенидов при газофазном взаимодействии метил-катионов с галогенводородами остается пока неясным.

в) Реакции карбениевых ионов с азотсодержащими соединениями

В настоящее время опубликована лишь одна работа¹⁴⁶, в которой изучались газофазные реакции свободных карбокатионов с данным классом соединений. В этой работе были исследованы реакции метил-катионов с диэтиламином (табл. 17).

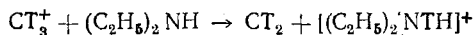
ТАБЛИЦА 17

Продукты взаимодействия метил-катионов CT_3^+ с диэтиламином

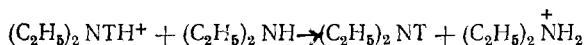
Продукт	Выход. %	Продукт	Выход. %
Диэтиламин	26 ± 1	Этилпропиламин	10 ± 1
Метилдиэтиламин	55 ± 1	Этилизопропиламин	9 ± 1

Основными продуктами реакций метил-катионов с диэтиламином являются меченые диэтиламин, метилдиэтиламин, этилпропиламин и изопропиламин. Образование этих продуктов не удается объяснить с помощью тех механизмов, которые мы привлекали для обсуждения реакций карбокатионов с другими классами соединений. По-видимому, это

объясняется тем, что в отличие от других исследованных веществ амины характеризуются самым высоким сродством к протону (>215 ккал/моль)¹⁵³. В силу этой особенности, а также в силу относительно невысокого сродства метилена к протону (120 ккал/моль)¹⁵³ в данном случае наиболее характерной реакцией будет, по-видимому, не образование промежуточного аммониевого иона, а экзотермическая реакция передачи протона от метил-катиона к молекуле амина:



Дальнейшие реакции тритийсодержащего метилена и диэтиламмониевого иона позволяют объяснить образование всех обнаруженных продуктов. Так, реакция изотопного обмена



приводит к образованию меченого исходного диэтиламина, а реакции внедрения метилена по различным связям молекулы амина* — к другим обнаруженным продуктам.

4. Реакции карбениевых ионов с соединениями, молекулы которых содержат несколько нуклеофильных центров

При изучении данного типа ионно-молекулярных реакций в качестве молекулярных ионов были использованы метил-катионы, а в качестве исходных веществ — ряд органических соединений, молекулы которых содержат ароматическое кольцо и атомы с неподеленными парами электронов. К числу таких веществ относятся: бромбензол¹⁵⁶, нитробензол¹⁵⁷, алкилфениловые и алкилбензиловые эфиры¹⁴⁴.

ТАБЛИЦА 18

Относительные выходы продуктов конкурентных реакций и факторы конкуренции

Исходные вещества	$Q_{\text{п}}, \%$	$Q_{\text{л}}, \%$	$f_{\text{конк}}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	65	35	1,86
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	65	35	1,86
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	58	42	1,38
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	64	36	1,78
$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5$	80	20	4,00
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OC}_6\text{H}_5$	82	18	4,55
<i>изо</i> - $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OC}_6\text{H}_5$	88	12	7,34

Результаты, полученные в указанных работах, свидетельствуют о том, что взаимодействие метил-катионов с данной группой соединений приводит к образованию двух типов продуктов. Одну группу составляют продукты алкилирования ароматического кольца. Другую группу продуктов составляют соединения, образование которых связано с атакой метил-катионов на неподеленную пару электронов. Таким образом, в рассматриваемых здесь ионно-молекулярных реакциях имеет место конкуренция взаимодействия метил-катионов с π -электронами ароматического кольца и со свободными электронными парами атомов заместителей.

В табл. 18 приведены факторы внутримолекулярной конкуренции $f_{\text{конк}}$, представляющие собой отношение выхода продуктов взаимодей-

* Подобные реакции хорошо известны в химии карбенов^{154, 155}.

ствия метил-катионов с неподеленными электронными парами (Q_p) к выходу продуктов взаимодействия с π -электронами ароматического кольца (Q_π).

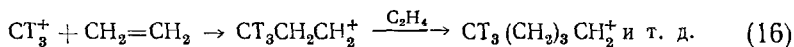
Как следует из табл. 18, в реакциях свободных метил-катионов с изученными соединениями неподеленные электронные пары атомов заместителей являются более реакционноспособными по сравнению с π -электронами ароматического кольца. Реакционные способности свободных электронных пар атомов брома, нитрогруппы и эфирного кислорода алкилбензиловых эфиров близки друг к другу, но значительно ниже реакционной способности неподеленных электронных пар атомов кислорода алкилфениловых эфиров.

Можно предположить, что наблюдаемые изменения фактора конкуренции связаны с изменениями в соотношении основности нуклеофильных центров в этих соединениях. Однако следует отметить, что исследования относительной основности нуклеофильных центров в одной молекуле отсутствуют. На наш взгляд весьма ценные сведения в этой области теоретической химии могут быть получены с помощью рассматриваемого радиохимического метода исследования ионно-молекулярных реакций.

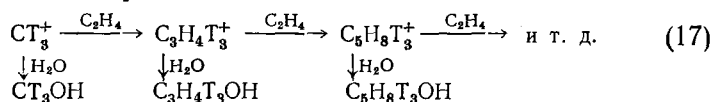
5. Конкурентные реакции карбениевых ионов

Возможность использования радиохимического метода для изучения межмолекулярных конкурентных реакций может быть продемонстрирована результатами недавно выполненной работы по исследованию газофазных реакций метил-катионов со смесью этилен — вода при различных молярных соотношениях ($[C_2H_4]:[H_2O]=1:1; 2:1; 3:1; 4:1$ и $5:1$)¹⁵⁸. В этой работе было установлено, что главными продуктами исследованных реакций являются алифатические спирты.

Как известно¹⁵⁹, карбениевые ионы, генерируемые в среде непредельных углеводородов, инициируют реакции катионной полимеризации. В случае генерирования метил-катионов в среде этилена эти реакции могут быть представлены уравнением



При наличии в реакционной смеси молекул воды будут протекать два конкурирующие процесса: реакция полимеризации (16) и реакция взаимодействия всех разновидностей возникших карбкатионов с водой, приводящая к образованию спиртов:



По мере увеличения концентрации этилена следует ожидать возрастания роли реакции (16), а следовательно, увеличения выходов спиртов с большим количеством атомов углерода. Экспериментальные данные подтверждают это предположение.

Следует отметить, что среди продуктов реакций промежуточных карбкатионов не было обнаружено спиртов нормального строения, образование которых можно было ожидать, учитывая положение карбениевого центра в момент образования этих ионов. Этот экспериментальный факт позволяет сделать заключение, что образующиеся в реакции (16) катионы успевают изомеризоваться в термодинамически более устойчивые структуры. Подобные реакции изомеризации карбениевых ионов хорошо известны в органической химии.

Интересным является также тот факт, что при всех соотношениях $[C_2H_4]:[H_2O]$ выход меченого метанола превышает значение, которое можно было бы ожидать при статистическом характере взаимодействий (17). Так, например, при эквимольном соотношении этилена и воды следовало бы ожидать 50%-ного выхода метанола. Экспериментально найденный выход (82,5%) значительно превышает эту величину. Полученные данные позволяют оценить фактор конкуренции для реакции метил-катионов с этиленом и водой: $f_{конк} \approx 4$. Большая реакционность метил-катионов по отношению к молекулам воды по сравнению с реакционностью к молекулам этилена обусловлена большим сродством ионов CH_3^+ к H_2O (82 ккал/моль)¹⁴⁸ по сравнению со сродством к C_2H_4 (69,5 ккал/моль)¹⁶⁰.

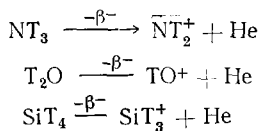
Проведение аналогичных исследований конкурентных реакций для более широкого круга веществ позволит, по нашему мнению, не только определить факторы конкуренции в этих реакциях, но и дополнить шкалу нуклеофильности веществ, в основе построения которой положено уравнение $\log(k_P/k_{H_2O}) = Sn$, где k_P/k_{H_2O} фактор конкуренции в реакции карбокатиона с основанием Р и водой, n — константа нуклеофильности, S — константа, характеризующая субстрат¹⁶¹.

VI. ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАДИОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА ИССЛЕДОВАНИЯ ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ

Основываясь на ранее рассмотренных теоретических соображениях и опубликованных в настоящее время экспериментальных результатах, можно сделать некоторые выводы о возможностях радиохимического метода изучения ионно-молекулярных реакций и о перспективах его применения в исследованиях по химии молекулярных ионов.

Одной из важнейших особенностей этого метода является возможность получения молекулярных ионов желаемого состава, строения и первоначальной локализации заряда. Состав и строение молекулярных ионов определяется составом и строением исходных тритированных соединений, а первоначальная локализация заряда — положением атома трития в этих соединениях.

Использование в качестве исходных соединений ковалентных тритидов некоторых элементов позволит получить изостерные молекулярные ионы этих элементов с секстетом внешних электронов, которые будут являться аналогами карбениевых ионов. В качестве примера приведем возможные схемы образования азот-, кислород- и кремнийсодержащих аналогов карбениевых ионов:



Следует отметить, что тритийсодержащие соединения, как радиохимические источники молекулярных ионов, характеризуются постоянством и длительностью своего действия. Они могут быть использованы в течение нескольких лет.

Радиохимический метод открывает широкие возможности не только для генерирования уникальных заряженных молекулярных образований, но и для изучения их химического поведения в самых разнообразных условиях. Этот метод позволяет изучать реакции молекулярных ионов как с любыми индивидуальными веществами, так и с их смесями.

Особенностью метода является также возможность проведения ионно-молекулярных реакций в любых агрегатных состояниях.

Ионно-молекулярные реакции, инициированные β -распадом тритированных соединений, могут быть использованы для решения ряда важных вопросов химии. Такие реакции можно применить для экспериментального изучения относительных основностей веществ (межмолекулярные конкурентные реакции). Меченые электрофильные частицы могут являться своеобразными детекторами электронных плотностей в молекуле (реакции внутримолекулярной конкуренции).

Кроме того, ионно-молекулярные реакции могут быть использованы для изучения процессов, в которых предполагается участие молекулярных ионов, а также для исследования отдельных стадий процессов катионной полимеризации.

Реакции тритийсодержащих молекулярных ионов нашли применение для получения разнообразных тритированных соединений¹⁶².

ЛИТЕРАТУРА

1. *P. Langevin*, Ann. Chim. Phys., 5, 245 (1905).
2. *H. Eyring, J. O. Hirschfelder, H. S. Taylor*, J. Chem. Phys., 4, 479 (1936).
3. *В. Л. Тальрозе, А. К. Любимова*, ДАН СССР, 86, 909 (1952).
4. Federal Funds for Research, Development and other Scientific Activities, U. S. Government Printing Office, Washington, 1956—67, v. 15, p. 159.
5. *J. Schmidlin*, Das Trifenilmethyl, Ferdinand Enke, Stuttgart, 1914.
6. *S. C. Lind*, J. Phys. Chem., 16, 564 (1912).
7. *P. J. Ausloos*, Prog. React. Kinet., 5, 113 (1970).
8. *G. G. Meisels*, Fundamental Processes in Radiation Chemistry, Wiley, N. Y., 1968.
9. *P. J. Ausloos, S. G. Lias, A. A. Scala*, Advanc. Chem. Ser., 58, 243 (1966).
10. *P. Kebarle, R. M. Haynes, S. Searles*, Там же, 58, 210 (1966).
11. *S. Wexler, A. Lifshitz, A. Quattrochi*, Там же, 58, 193 (1966).
12. *T. R. Hogness, R. W. Harkness*, Phys. Rev., 32, 784 (1928).
13. *H. D. Smyth*, Rev. Mod. Phys., 3, 347 (1931).
14. *J. P. Thomson*, Rays of Positive Electricity, Longmans Green, London, 1933, p. 32.
15. *D. J. Stevenson, D. O. Schissler*, J. Chem. Phys., 23, 1353 (1955).
16. *G. G. Meisels, W. H. Hamill, R. R. Williams*, J. Chem. Phys., 25, 790 (1956).
17. *F. H. Field, J. L. Franklin, F. H. Lampe*, J. Am. Chem. Soc., 79, 2419 (1957).
18. *G. Herzberg*, Quart. Rev., 25, 201 (1971).
19. *W. H. Libbi*, J. Chem. Phys., 35, 1714 (1961).
20. *J. L. Franklin, F. H. Field, F. W. Lampe*, Advances in Mass Spectrometry, v. 1, Pergamon Press, Oxford, 1959, p. 308.
21. *H. Rosenstock*, U. S. Atomic Energy Commission Report, JLI — 650—3—7, TID 4500, 1959.
22. *J. Durup*, Les Reactions entre Ions Positifs et Molecules en Phase Gazeuse, Gauthier-Villares, Paris, 1960.
23. *F. W. Lampe, J. L. Franklin, F. H. Field*, Progress in Reaction Kinetics, v. 1, Pergamon Press, Oxford, 1961, p. 66—103.
24. *B. L. Tal'rose*, Pure and Appl. Chem., 5, 455 (1962).
25. *M. Pahl*, Ergeb. Exakt. Naturw., 34, 182 (1962).
26. *D. P. Stevenson*, Mass Spectrometry, ed. C. A. McDowell, McGraw-Hill, N. Y., 1963.
27. *C. E. Metton*, Mass Spectrometry of Organic Ions, ed. F. W. McLafferty, Acad. Press, N. Y., p. 65, 1963.
28. *V. L. Tal'rose, G. V. Karachevtsev*, Advances in Mass Spectrometry, v. 3, Pergamon Press, Oxford, 1966, p. 211.
29. *C. F. Giese*, Adv. Chem. Phys., 10, 247 (1966).
30. *E. E. Ferguson*, Adv. Electronics and Electron Physics, 24, 1 (1968).
31. *L. Fridman*, Ann. Rev. Phys. Chem., 19, 273 (1968).
32. *E. E. Ferguson*, Rev. Geophys., 5, 305 (1967).
33. *V. Germack, A. Dalgarno, E. E. Ferguson, L. Friedman, E. W. McDaniel*, Ion Molecule Reactions, Wiley, N. Y., 1970.
34. *J. E. Parker, R. S. Lehrle*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 7, 421 (1971).
35. *P. Kebarle*, Ions and Ion Pairs in Organic Reactions, v. 1, ed. M. Szwarc, N. Y., London, Sydney, Toronto, 1972, p. 27.
36. *L. Friedman, B. G. Reuben*, Adv. Chem. Phys., 19, 33 (1971).
37. *J. E. Jordan, E. A. Mason*, Physical Methods of Chemistry, part IIID, v. 1, ed. A. Weissberger, N. Y., London, Sydney, Toronto, 1972, p. 365.

38. B. H. Mahan, *Accounts Chem. Res.*, **1**, 217 (1968).
39. R. Wolfgang, Там же, **2**, 248 (1969).
40. W. R. Gentry, E. A. Gislason, J. T. Lee, B. H. Mahan, C. W. Tsao, *Disc. Faraday Soc.*, **44**, 137 (1967).
41. E. W. McDaniel, *Methods of Experimental Physics*, v. 7A, eds B. Bederson, W. L. Fite, Acad. Press, N. Y., 1968.
42. F. Cacace, G. Ciranni, A. Guarino, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2903 (1966).
43. Г. П. Акулов, В. А. Сырейщиков, Конф. молодых ученых-химиков, посвященная 50-летию Советской власти, Л., 1967, стр. 36.
44. В. Д. Нефедов, Е. Н. Синотова, Г. П. Акулов, В. А. Сырейщиков, *Радиохимия*, **10**, 600 (1968).
45. B. Aliprandi, F. Cacace, A. Guarino, *J. Chem. Soc.*, B, 1967, 519.
46. Г. А. Скоробогатов, Теор. экспер. химия, **2**, 26 (1966).
47. T. A. Carlson, C. W. Nestor, T. C. Tucker, *Phys. Rev.*, **169**, 16 (1968).
48. A. Migdal, *J. Phys. (USSR)*, **4**, 449 (1941).
49. S. Wexler, *Chemical Effects of Nuclear Transformations*, v. 1, IAEA, Vienna, 1961, p. 115.
50. R. R. Edwards, T. H. Davies, *Nucleonics*, **2**, 44 (1948).
51. C. Hsiung, A. A. Gordus, *Chemical Effects of Nuclear Transformations*, v. 2, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1965, p. 461.
52. J. Y. Beach, *J. Chem. Phys.*, **4**, 353 (1936).
53. C. A. Coulson, W. E. Duncanson, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A165**, 90 (1938).
54. S. Toh, *Proc. Phys. Math. Soc. Japan*, **22**, 119 (1940).
55. A. A. Evett, *J. Chem. Phys.*, **24**, 150 (1956).
56. A. C. Hurley, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **A69**, 868 (1956).
57. B. G. Anex, *J. Chem. Phys.*, **38**, 1651 (1963).
58. H. H. Michels, F. E. Harris, Там же, **39**, 1464 (1963).
59. H. Preuss, *Mol. Phys.*, **8**, 233 (1964).
60. H. Conroy, *J. Chem. Phys.*, **41**, 1341 (1964).
61. J. D. Stuart, F. A. Matsen, Там же, **41**, 1646 (1964).
62. S. Peyerimhoff, Там же, **43**, 998 (1965).
63. L. Wolniewicz, Там же, **43**, 1087 (1965).
64. J. Goodisman, Там же, **43**, 3037 (1965).
65. H. H. Michels, Там же, **44**, 3834 (1966).
66. W. A. Chupka, M. E. Russel, Там же, **49**, 5426 (1968).
67. M. Cantwell, *Phys. Rev.*, **101**, 1747 (1956).
68. H. M. Schwartz, *J. Chem. Phys.*, **21**, 45 (1953).
69. A. H. Snell, F. Pleasonton, H. E. Leming, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **5**, 112 (1957).
70. S. Wexler, Там же, **10**, 8 (1959).
71. A. H. Snell, F. Pleasonton, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1377 (1958).
72. S. Wexler, D. C. Hess, Там же, **62**, 1382 (1958).
73. S. Wexler, G. Anderson, L. Singer, *J. Chem. Phys.*, **32**, 417 (1960).
74. T. A. Carlson, Там же, **32**, 1234 (1960).
75. T. A. Carlson, R. M. White, Там же, **36**, 2883 (1962).
76. T. A. Carlson, R. M. White, Там же, **38**, 2075 (1963).
77. T. A. Carlson, R. M. White, Там же, **39**, 1748 (1963).
78. S. Wexler, Там же, **36**, 1992 (1962).
79. B. Aliprandi, F. Cacace, A. Guarino, *Chemical Effects of Nuclear Transformations*, v. 2, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1965, p. 471.
80. F. Cacace, *Proc. of the Conf. on the Methods of Preparing and Storing Marked Molecules*, Euratom, Bruxelles, 1964, p. 719.
81. В. Д. Нефедов, Г. А. Скоробогатов, *Радиохимия*, **3**, 229 (1961).
82. В. Д. Нефедов, М. А. Торопова, И. В. Кривохатская, Е. Н. Синотова, *Радиоактивные изотопы в химических исследованиях*, «Химия», М., 1965.
83. G. Ciranni, A. Guarino, *J. Labelled Compd.*, **2**, 198 (1966).
84. F. Bruner, G. P. Carloni, *J. Chromat.*, **18**, 390 (1965).
85. B. Aliprandi, F. Cacace, A. Guarino, *Symposium on the Preparation and Biomedical Application of Labelled Molecules*, Euratom, Venice, 1964, p. 35.
86. F. Cacace, M. Caroselli, A. Guarino, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4584 (1967).
87. L. Babernics, F. Cacace, *J. Chem. Soc. (B)*, **1971**, 2313.
88. R. Burwell, A. B. Littlewood, M. Cardew, G. Pass, C. T. H. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6272 (1960).
89. В. Д. Нефедов, Е. Н. Синотова, М. В. Корсаков, Е. Г. Алексеев, *Радиохимия*, **15**, 635 (1973).
90. D. H. Marrian, *Symposium on the Detection and Use of Tritium in the Physical and Biological Sciences*, Wien, 1961, p. 3.
91. Е. Ф. Симонов, Ан. Н. Несмеянов, *Вестник МГУ*, сер. 2, **3**, 71 (1966).
92. H. W. Schulz, H. K. Bothe, *Atomkernenergie*, **9**, 363 (1964).
93. M. F. Barakat, A. H. Zahran, *Z. Analyt. Chem.*, **239**, 93 (1968).

94. J. Tolgyessy, J. Hrivnan, Chem. Zvesti, 22, 528 (1968).
95. F. Cacace, S. Caronna, J. Am. Chem. Soc., 89, 6848 (1967).
96. H. J. Ache, W. Herr, Z. Naturforsch., 17A, 631 (1962).
97. R. V. Lloyd, P. Magnotta, D. E. Wood, J. Am. Chem. Soc., 90, 7142 (1968).
98. R. V. Lloyd, D. E. Wood, J. Chem. Phys., 52, 2153 (1970).
99. K. E. Wilzbach, J. Am. Chem. Soc., 79, 1013 (1957).
100. K. Yang, P. L. Gant, J. Chem. Phys., 31, 1589 (1959).
101. P. L. Gant, K. Yang, Там же, 30, 1108 (1959).
102. P. L. Gant, K. Yang, Там же, 32, 1757 (1960).
103. K. Yang, P. L. Gant, Там же, 36, 1619 (1962).
104. Э. Эванс, Тритий и его соединения, Атомиздат, М., 1970.
105. F. Cacace, R. Cipollini, G. Ciranni, J. Am. Chem. Soc., 90, 1122 (1968).
106. F. Cacace, A. Guarino, R. Cipollini, Там же, 90, 2222 (1968).
107. F. Cacace, A. Guarino, E. Possagno, Там же, 91, 3131 (1969).
108. M. S. B. Munson, F. H. Field, Там же, 88, 4337 (1966).
109. M. S. B. Munson, F. H. Field, Там же, 88, 4337 (1966).
110. M. S. B. Munson, F. H. Field, Там же, 89, 1047 (1967).
111. V. Aquilanti, G. G. Volpi, J. Chem. Phys., 44, 2307 (1966).
112. F. H. Field, J. L. Franklin, J. Am. Chem. Soc., 83, 4509 (1961).
113. V. Aquilanti, G. G. Volpi, J. Chem. Phys., 44, 3574 (1966).
114. H. von Koch, Arkiv Fysik, 28, 529 (1965).
115. H. von Koch, Там же, 28, 559 (1965).
116. E. Petterson, E. Lindholm, Там же, 24, 49 (1963).
117. E. Petersson, I. Szabo, P. Wilmenins, Там же, 25, 417 (1963).
118. R. M. Haynes, P. Kebarle, J. Chem. Phys., 45, 3899 (1966).
119. M. Saunders, P. Vogel, E. L. Hagen, J. Rosenfeld, Accounts Chem. Res., 6, 53 (1973).
120. Методы и достижения в физико-органической химии, пер. с англ. под ред. И. П. Белецкой, «Мир», М., 1973, стр. 362.
121. F. Cacace, S. Caronna, J. Am. Chem. Soc., 89, 6848 (1967).
122. F. Cacace, G. Perez, J. Chem. Soc. (B), 1971, 2086.
123. F. Cacace, R. Cipollini, G. Ciranni, Там же, (B), 1971, 2089.
124. F. Cacace, Adv. Phys. Org. Chem., 8, 79 (1970).
125. R. O. S. Norman, R. Taylor, Electrophilic Substitutions in Benzenoid Compounds, Elsevier, London, 1965, p. 57.
126. F. Cacace, R. Cipollini, G. Occiucci, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1972, 84.
127. F. Cacace, R. Cipollini, Radiochem. Radioanal. Letters, 16, 343 (1974).
128. F. Cacace, R. Cipollini, G. Ciranni, Radiochem. Radioanal. Letters, 4, 51 (1970).
129. H. von Koch, L. Friedman, J. Chem. Phys., 38, 1115 (1963).
130. T. F. Moran, L. Friedman, Там же, 39, 2491 (1963).
131. F. S. Klein, L. Friedman, Там же, 41, 1789 (1964).
132. V. Aquilanti, A. Galli, A. Giardini-Guidoni, G. G. Volpi, Там же, 43, 1969 (1965).
133. A. Henglein, in: Ion-Molecule Reactions in the Gas Phase, ed. R. F. Gould, Am. Chem. Soc., p. 63 (1968).
134. J. J. Leventhal, L. Friedman, J. Chem. Phys., 48, 1559 (1968).
135. P. Ausloos, S. G. Lias, Disc. Faraday Soc., 39, 36 (1965).
136. F. Bruner, G. P. Cartoni, M. Possanzini, Anal. Chem., 41, 1122 (1969).
137. P. L. Gant, K. Yang, J. Am. Chem. Soc., 86, 5063 (1964).
138. L. W. Sieck, J. H. Futrell, J. Chem. Phys., 45, 560 (1966).
139. В. Л. Тальрозе, Е. Л. Франкевич, Успехи масс-спектрометрии, Изд. иностр. лит., М., 1963, стр. 306.
140. В. Д. Нефедов, Е. Н. Синотова, Г. П. Акулов, М. В. Корсаков, Ж. орг. химии, 6, 1214 (1970).
141. D. A. McCaulay, A. P. Lien, J. Am. Chem. Soc., 74, 6246 (1952).
142. В. Д. Нефедов, Е. Н. Синотова, Г. П. Акулов, В. П. Сасс, Радиохимия, 10, 761 (1968).
143. В. Д. Нефедов, Е. Н. Синотова, Г. П. Акулов, М. В. Корсаков, Ж. орг. химии, 9, 629 (1973).
144. В. Д. Нефедов, Е. Н. Синотова, Г. П. Акулов, М. В. Корсаков, Там же, 10, 1586 (1974).
145. В. Д. Нефедов, Е. Н. Синотова, Г. П. Акулов, Радиохимия, 10, 609 (1968).
146. В. Д. Нефедов, Е. Н. Синотова, В. В. Леонов, Г. П. Акулов, М. В. Корсаков, Ж. орг. химии, 9, 1073 (1973).
147. H. Perst, Oxonium Ions in Organic Chemistry, Verlag Chemie, Acad. Press, 1971.
148. Я. И. Эстрин, С. Г. Энгелс, Ж. физ. химии, 43, 2837 (1969).
149. Topics in Organic Mass Spectrometry, ed. A. L. Burlingame, N. Y., London, Sydney, Toronto, v. 8, 1970, p. 223.
150. Д. Бетел, В. Голд, Карбониевые ионы, «Мир», М., стр. 139, 1970.
151. D. Holtz, J. Am. Chem. Soc., 92, 7484 (1970).
152. J. L. Beauchamp, D. Holtz, S. D. Woodgate, S. L. Patt, Там же, 94, 2798 (1972).

153. В. И. Веденеев, Л. В. Гуревич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич, Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону; Изд-во АН СССР, 1962, стр. 212.
154. В. Кирмсе, Химия карбенов, «Мир», М., 1966.
155. M. Saunders, R. M. Murray, Tetrahedron, 11, 1 (1960).
156. Г. П. Акулов, Канд. дисс., Ленинградский государственный университет, 1968.
157. В. Д. Нефедов, Е. Н. Синотова, Г. П. Акулов, Методы изотопных индикаторов в научных исследованиях и в промышленном производстве, Атомиздат, М., 1971, стр. 346.
158. В. Д. Нефедов, Е. Н. Синотова, Г. П. Акулов, М. В. Корсаков, Радохимия, 15, 286 (1973).
159. Катионная полимеризация, ред. П. Пlesh, «Мир», 1966.
160. B. S. Greensfelder, in The Chemistry of the Petroleum Hydrocarbons, ed. B. T. Brooks, v. 2, N. Y., 1955, ch. 27.
161. C. G. Swain, C. B. Scott, J. Am. Chem. Soc., 75, 141 (1953).
162. В. Д. Нефедов, Е. Н. Синотова, Г. П. Акулов, М. В. Корсаков, Авт. свид. СССР № 345777 (1972); Бюлл. изобр. № 22, 242.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова, химический факультет