

УДК 542.91 : 547

РАДИАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ХИМИИ ЭЛЕМЕНТОВ
IVB ГРУППЫ (Si, Ge, Sn, Pb)*Н. В. Фомина, Н. И. Шевердина, К. А. Кочешков*

Рассмотрены данные по воздействию ионизирующего излучения на основные реакции металлоорганического синтеза элементов IVB группы: радиолиз металлоорганических соединений IVB группы, присоединение по связи C=C, перераспределение радикалов, реакции, приводящие к замене функциональных групп или органических заместителей у атома металла, реакции в органическом радикале, синтез металлоорганических соединений прямым методом из металла и алкилгалогенидов.

Библиография — 104 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|-----|
| I. Введение | 428 |
| II. Радиационная стойкость соединений, содержащих атомы Si, Ge, Sn, Pb | 428 |
| III. Радиационно-химическое гидрометаллирование | 431 |
| IV. Прямой синтез в поле ионизирующего излучения | 434 |
| V. Действие излучения на реакцию перераспределения радикалов | 437 |
| VI. Протекание реакций, не затрагивающих связь металл — углерод, под действием ионизирующего излучения | 437 |

I. ВВЕДЕНИЕ

В химии синтеза все большее значение приобретают физические методы стимулирования химических процессов. Наряду с методами, применение которых относится к XIX веку — электрохимии и фотохимии, в последние десятилетия нашли довольно широкое применение различные виды излучений: лазерное, СВЧ- и γ -излучения¹.

Данный обзор посвящен рассмотрению опыта использования γ -излучения в реакциях элементов IVB группы. В литературе имеется ряд обзоров, показывающих широкие возможности применения ионизирующего излучения в органическом синтезе; однако реакции элементов IVB группы освещены фрагментарно (например, прямой синтез — для олова, гидрометаллирование — для кремния)²⁻¹³. Систематического рассмотрения влияния ионизирующего излучения на реакции элементов IVB группы не проведено; в то же время в литературе по данному вопросу накоплен значительный материал.

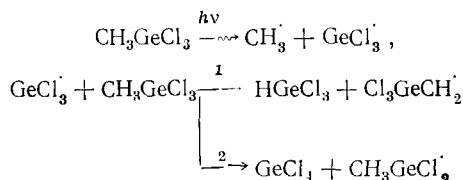
II. РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ,
СОДЕРЖАЩИХ АТОМЫ Si, Ge, Sn, Pb

При исследовании влияния излучения на химические реакции в качестве основной задачи ставился поиск возможности осуществления радиационно-химического синтеза. С точки зрения использования веществ в радиационно-химическом синтезе большое значение имеют данные о радиационной стойкости и путях распада молекул под действием излучения высокой энергии.

Бринскман и сотр.¹⁴ изучали направление разрыва химических связей в металлоорганических соединениях IVB группы и показали (мето-

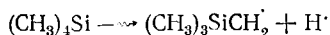
дом ЭПР), что при низких значениях энергии распад идет в основном по связи М—С; при более высоких значениях энергии картина усложняется.

Для треххлористого метилгермания при -196°C найдено, что первичными продуктами радиоллиза являются радикалы $\text{CH}_3\cdot$ и $\text{GeCl}_3\cdot$, которые вступают во вторичные превращения в двух направлениях:

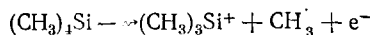


Вторичные процессы протекают в основном в направлении 2.

Наиболее широко изученным является разложение соединений кремния под действием температуры и электронного пучка (в связи с разработкой метода получения пленок полупроводникового кремния)^{15, 16}. Разложение обычно проводится в газовой фазе при повышенных температурах $150\text{--}200^\circ\text{C}$ и энергии электронов $250\text{--}800\text{ эв}$. (Отметим, что термическое разложение кремнийорганических соединений начинается при температурах выше 500°C .) При исследовании разложения триэтилвинилсилана под действием электронного пучка найдено, что скорость и направление распада кремнийорганических соединений в меньшей степени зависят от энергии электронов, в большей — от температуры подложки и от давления паров кремнийорганического соединения. При температурах ниже 100°C и высоком давлении паров образуются полимеры, при более высоких температурах выделяется элементарный кремний¹⁷. Радиоллиз тетразамещенных кремнийорганических соединений протекает по-разному в зависимости от фазового состояния вещества. Газофазный радиоллиз тетраметилсилана приводит в конечном счете к сложной смеси продуктов^{18, 19}: H_2 ($G=8,56$), C_2H_6 ($G=4,23$), CH_4 ($G=1,28$), $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ($G=4,52$), $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2$ ($G=1,4$), где G — радиационно-химический выход, молек./100 эв. При более детальном исследовании механизма радиоллиза с использованием ловушек радикалов O_2 и NO установлено, что большинство продуктов выделяется в результате вторичных процессов. Первичными стадиями радиоллиза являются реакции отщепления атома водорода от органического радикала



или отрыв метильного радикала



Водород и метан образуются в результате атомарных реакций и реакций молекулярного отщепления, этан — при рекомбинации метильных радикалов.

Изучение методом ЭПР радиоллиза тетраметилсилана²⁰ в твердой фазе позволило провести некоторые сравнения между углеводородами и кремнийорганическими соединениями. Показано, что выход свободных радикалов в алкил- и арилзамещенных кремнийорганических соединениях практически не отличается от наблюдаемого в углеводородах ($G \sim 5$), что согласуется со сравнимой величиной энергии разрыва связей Si—C и C—C . Спектры ЭПР облученных (77°K) алкилхлорсиланов² указывают на разрыв связей C—H , Si—C и Si—Cl , в то время как в соответствующих соединениях углерода образование свободных радика-

лов идет в основном за счет разрыва связи $C-Cl$. Определен выход радикалов при радиоллизе непредельных кремнийорганических соединений²².

В жидкой фазе²³ радиоллиз тетраметилсилана в отличие от газовой фазы¹⁸ характеризуется увеличением вклада реакций отрыва водорода метильными радикалами от молекул тетраметилсилана и увеличением выхода метана ($G_{CH_4} = 4,8$ молек./100 эв; в газовой фазе $G_{CH_4} = 1,28$ молек./100 эв). Увеличивается также выход бис(триметилсилил)этана и бис(триметилсилил)метана; соответственно выход этана и этилтриметилсилана уменьшается. Выход «собственных» ловушек радикалов — C_2H_4 , C_2H_2 , C_3H_6 — снижается в 50—100 раз.

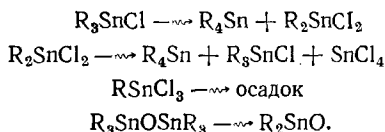
Термическое разложение германийорганических соединений, так же как и кремнийорганических, хорошо изучено в связи с необходимостью получения пленок полупроводникового германия¹⁵. Отметим, что термораспад германийорганических соединений наблюдается лишь выше $350^\circ C$.

Сведения по радиационно-термическому распаду германийорганических соединений очень скудны. Бринскман¹⁴ и Дюваль²⁴ расходятся в определении основного направления распада германийорганических молекул под действием излучения. Дюваль полагает, что даже при фотохимическом разложении распад идет по связи $C-H$, а не по связи $Ge-C$ как это ранее утверждал Бринскман и сотр.¹⁴. При радиоллизе неорганических галогенидов германия Мага и сотр.^{25, 26} доказали образование радикала $GeCl_3^{\cdot}$ и, возможно, $GeCl^{\cdot}$ и иона Cl_2^- ($G \sim 0,5$).

При определении радиационной стойкости тетраалкильных соединений германия показано²⁷, что в поле γ -излучения ^{60}Co при $200^\circ C$ в течение суток не наблюдается заметного выхода конечных продуктов радиоллиза: при $250^\circ C$ на стенках сосуда образуется германиевое зеркало. Тетрагалогениды германия в аналогичных условиях существенных изменений не претерпевают.

Термораспад оловоорганических соединений и их разложение под действием электронов описано подробно в обзоре¹⁵. Авторы¹⁵ отмечают, что для большинства исследованных оловоорганических соединений термораспад наблюдается при $\sim 300^\circ C$. В поле γ -излучения оловоорганические соединения выделяют металлическое олово с заметной скоростью при $200^\circ C$ ²⁷.

Дун и сотр.²⁸ исследовали продукты радиоллиза оловоорганических соединений в среде бензола, гексана и пентафторбензола. Показано, что радиоллиз приводит к следам продуктов ступенчатого разложения



В результате действия излучения на триметилэтилолово и тетраметилолово образуется в основном триалкилстанильный радикал. Радиоллиз тетрабутилолова в пентафторбензоле приводит к получению дифтордибутилолова (0,1%) и фтористого трибутилолова (7,8%). Преимущественное образование триалкилстанильного радикала при радиоллизе соответствует масс-спектрометрическим данным об отщеплении алкильных групп в алкильных соединениях олова²⁹. Облучение тетраметилолова при $77^\circ K$ приводит также к разрыву связи $C-H$ и образованию радикала $CH_3Sn-CH_2^{\cdot}$. При длительном облучении образуются частицы с большим, чем единица, числом атомов олова (в отличие от фотолиза). Ме-

таллическое олово при радиолизе³⁹⁻⁴² не выделяется. Что касается свинецорганических соединений, то известно только, что облучение при низких температурах тетраметилсвинца в отличие от тетраметилолова сопровождается выделением металлического свинца³³, радиолиз его в газовой фазе приводит к сложной смеси продуктов^{34, 35}.

Имеющиеся сведения по радиолизу металлоорганических соединений IVB группы показывают, что разрыв связи элемент — углерод является одним из основных путей распада молекулы под действием излучения высокой энергии. Это дает основание предполагать целесообразность применения радиационных методов в металлоорганическом синтезе.

III. РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЕ ГИДРОМЕТАЛЛИРОВАНИЕ

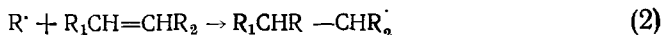
Реакции присоединения по двойной связи углерод — углерод протекают по радикально-цепному механизму с высоким выходом. Известны многие примеры иницирования подобных реакций УФ-светом³⁶. Общая схема реакций присоединения по двойной связи может быть представлена рядом последовательных или параллельно протекающих стадий⁶.

1) Зарождение свободного радикала в результате воздействия ионизирующего излучения на молекулу присоединяющегося вещества (адденда):



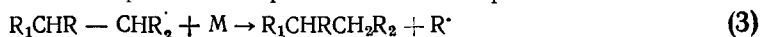
Здесь R^{\cdot} — радикал, ведущий цепь. Эффективность воздействия излучения в значительной мере зависит от способности адденда распадаться в поле излучения с образованием свободных радикалов.

2) Иницирование цепной реакции за счет присоединения радикала-носителя к двойной связи.



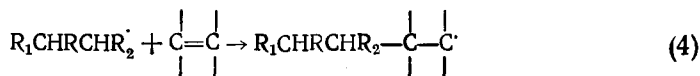
Скорость второй стадии должна быть высокой, медленное присоединение обуславливает образование коротких цепей и возможность димеризации. На величину скорости протекания реакции (2) оказывают влияние как структура адденда, так и строение олефина. В общем случае скорость присоединения падает при переходе от этилена к ароматическим олефинам в ряду: этилен > замещенные этилены > высшие алифатические алкены > циклоалкены > ароматические алкены. Замещение полярными группами, например галогенами, снижает реакционную способность двойной связи, но пергалогенированные соединения тем не менее реагируют сравнительно хорошо. Концевая двойная связь более реакционно-способна, чем внутренняя. Радикал R^{\cdot} в случае замещенных этиленов в принципе может присоединяться к любому атому углерода, давая смесь изомерных продуктов, однако в каждом конкретном случае вопрос ориентации при присоединении требует специального рассмотрения⁶.

3) Сложный радикал $R_1CHR-CH\dot{R}_2$, образовавшийся по реакции (2), в принципе может реагировать в двух направлениях: с олефином или с молекулой адденда. Если молекула адденда атакуется радикалом-носителем, мы имеем «нормальное» развитие цепной реакции



и т. д.

4) Радикал, образовавшийся в реакции (2), атакует молекулу олефина

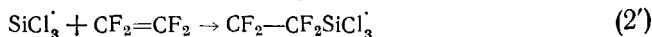


В результате реакции образуются полимерные продукты.

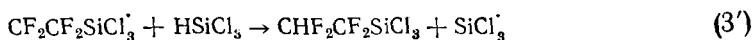
5) Радикал, образовавшийся по реакции (4), может атаковать молекулу адденда с образованием радикала, ведущего цепь (радикала-носителя), и аддукта состава 1 : 2 (реакция теломеризации). Аддукты состава более чем 1 : 3 встречаются редко.

Что касается соединений элементов IVB группы, то здесь в ряде случаев (в основном для кремния) доказан механизм реакции, согласующийся с общей схемой^{37, 38}.

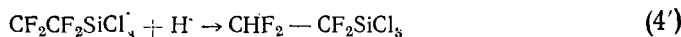
Инициирование цепи:



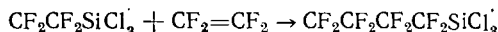
Передача цепи:



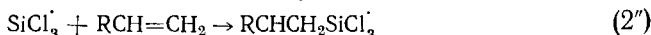
Обрыв цепи:



Теломеризация:

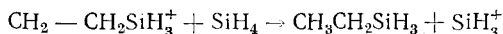
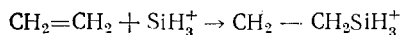


В случае 1-алкенов схема реакции может быть представлена подобным же образом³⁸.



Стадия (3) в случае простых олефинов определяет скорость реакции. Стадия (4') играет большую роль при участии в реакции более сложных непредельных соединений, таких, как хлористый аллил, аллилацетат, *цис*-1,2-дихлорэтилен. Она ведет к образованию аддуктов состава 1 : 2 и высококипящих соединений³⁸.

Радикально-цепные схемы вида приведенных выше удовлетворительно описывают большинство реакций соединений кремния с олефинами, однако Лэмп и сотр.³⁹ считают, что в случае незамещенных силанов реализуется ионный механизм присоединения.



и т. д.

Литературные данные по взаимодействию соединений кремния с олефинами в поле ионизирующего излучения довольно обширны. В результате проведенных разными авторами исследований стало очевидно, что решающее влияние на результат реакции оказывает строение присоединяющегося силана. Необходимо различать следующие основные случаи: незамещенные силаны типа SiH_4 ; замещенные только органическими радикалами (алкилсиланы) типа $\text{R}_n\text{SiH}_{4-n}$; силаны, замещенные наряду с органическими радикалами галогенами (алкилхлорсиланы); силаны, замещенные только галогенами; и, наконец, силаны, не имеющие атома водорода, например тетрахлорсилан. В ряду алифатических соединений кремния прослеживается увеличение реакционной способности по отно-

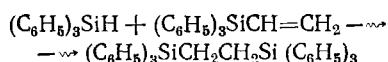
шению к двойной связи в ряду:



Это можно объяснить уменьшением в таком ряду гидридного характера атома водорода, что облегчает гомолиз связи Si—H под действием излучения.

В ароматическом ряду наблюдалось⁴⁰ увеличение скорости реакции при переходе от фенилдихлорсилана к дифенилхлорсилану и трифенилсилану. Для незамещенных силанов, кроме своеобразного механизма присоединения, постулированного Лэмпом с сотр.³⁹, следует отметить возможность ступенчатого присоединения с образованием продуктов строения $CH_3CH_2SiH_2CH_2CH_3$ наряду с аддуктами 1:1 и 1:2⁴¹. Метилсилан и диметилсилан в смеси с этиленом (соотношение 1:3 или 1:5) в газовой фазе^{39, 42} при 50° С дают аддукт 1:1 с радиационно-химическим выходом $G=38$ молек./100 эв и аддукт 1:2 с выходом 15 молек./100 эв. Трифенилсилан присоединяется в условиях γ -облучения к циклогексену и откену-I⁴³, давая трифенилциклогексилсилан и трифенилоктилсилан с низким выходом. С ноненом-1 удалось⁴⁴ получить сравнительно высокий выход трифенилнонирилсилана (радиационно-химический выход $G=200$ молек./100 эв, химический выход — 66%).

В аналогичных условиях нафтенy дают очень низкий выход; 2-алкены практически не реагируют. Представляет интерес реакция присоединения алкилсиланов к винилсиланам⁴⁵:



Выходы получены незначительные, но можно ожидать их увеличения в случае применения источников с высокой мощностью.

Силаны, имеющие наряду с органическими заместителями атомы хлора, реагируют более энергично. Радиационно-химический выход ~ 200 молек./100 эв достигается во многих реакциях, химический выход при этом составляет $\sim 50\%$, а при высоких дозах — 80%. Путем радиационно-химического присоединения алкилхлорсиланов к олефинам различного строения (этилену, пропилену, гексафторпропилену, циклопентену) получено большое число кремнийорганических соединений^{38, 40, 46, 47}. Основные исследования в этой области принадлежат Зимину и сотр.⁴⁷. Авторы нашли, что выходы продуктов в случае ненасыщенных углеводородов значительно изменяются с температурой; в случае фторолефинов выходы от температуры не зависят.

В ряду соединений кремния наиболее реакционноспособны по отношению к олефинам трихлорсиланы. В инициированных излучением реакциях присоединения к олефинам радиационно-химический выход достигает 10^3 молек./100 эв. Описано присоединение трихлорсилана к этилену, изобутилену, 1-алкенам от C_5 до C_8 , некоторым 2-алкенам, циклопентену, циклогексену, хлористому аллилу, аллилацетату, 1,2-дихлорэтилену и полифторалкенам^{38, 40, 46, 47}.

На основании описанного механизма присоединения можно предположить, что соединения кремния, не имеющие атома водорода, не способны присоединяться к олефинам. В то же время известно, что галогениды некоторых элементов, например фосфора^{48, 49}, под действием ионизирующего излучения присоединяются к олефинам. Имеющиеся к настоящему времени данные не позволяют дать однозначный ответ на вопрос о возможности присоединения к олефинам кремнийорганических галогенидов, не имеющих атома водорода.

При радиолизе смеси тетрахлорсилана с метилметакрилатом и стиролом⁵⁰ продукты присоединения выделены не были, инициирована лишь полимеризация этих мономеров. Авторы⁵¹ пытались добиться присоединения тетрахлорсилана и тетрахлоргермана к 1-алкенам. Продукты присоединения были выделены, однако их радиационно-химический выход оказался очень низким (~ 1 молек./100 эв), и реакция осложнялась рядом побочных процессов.

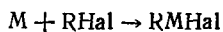
В реакциях радиационно-химического гидросилилирования решающую роль играет природа адденда, однако и природа олефина в ряде случаев изменяет течение реакции существенным образом. Так, γ -облучение смеси трихлорсилана и винилацетата приводит к образованию 2-трихлорсиллилэтилового эфира помимо аддуктов 1:1 и 1:2. Подбором соотношения реагентов можно сделать реакцию восстановления карбонильной группы в метиленовую основной⁵². В случае аллильных производных реакция осложняется образованием теломеров^{41, 46} типа $\text{CH}_3\text{CH}(\text{X})\text{CH}(\text{X})\text{CH}_2\text{Y}$, где $\text{X} = -\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{CH}_2\text{OOCCH}_3$, $\text{Y} = -\text{SiCl}_3$, $-\text{SiCl}_2\text{CH}_3$. В ходе исследования гидросилилирования полихлорфторциклобутена, полифторциклобутена и циклопентена, инициированного γ -излучением, отмечено^{53, 54}, что наличие органического заместителя у атома кремния значительно замедляет реакцию. Помимо ожидаемых продуктов присоединения получены продукты восстановления в результате обмена атомами Cl на H. Реакционная способность уменьшается при переходе от бутенов к пентенам^{53, 54}.

Для германия реакции присоединения к олефинам в поле ионизирующего излучения практически не изучены; этот вопрос лишь затронут в цитированной работе⁵¹. С высоким радиационно-химическим выходом при комнатной температуре протекает радиационно-химическое гидростаннирование в жидкой фазе^{55, 56}. Кочешков и сотр.⁵⁷ разработали метод радиационно-химического гидростаннирования для синтеза ряда оловоорганических соединений, в том числе труднодоступных или описанных впервые. Авторы показали, что в отличие от гидросилилирования радиационно-химическое гидростаннирование протекает при комнатной температуре. Мягкие температурные условия реакции обуславливают направленное протекание реакции в сторону образования продуктов «нормального» присоединения по двойной связи. Побочных продуктов или продуктов полимеризации исходных олефинов практически не наблюдается. Реакция осуществлена на примере олефинов различного строения: 1-гексен, 1-гептен, 1-октен, стирол, аллиловый спирт и др.; радиационно-химический выход во всех случаях $\sim 10^3$ молек./100 эв.

В результате исследования радиационно-химического гидростаннирования⁵⁸ на модели гидрид триэтилолова и гептен-1 было найдено, что скорость реакции описывается S-образными кинетическими кривыми, типичными для цепных разветвленных процессов. Величина энергии активации 1,5 ккал/моль свидетельствует о том, что роль температуры как способа увеличения скорости процесса в данном случае невелика. Скорость реакции имеет квадратичную зависимость от мощности дозы; индукционный период, наблюдаемый при низких мощностях дозы (2 часа при 5 рад/сек), с увеличением мощности дозы уменьшается; с прекращением облучения реакция прерывается.

IV. ПРЯМОЙ СИНТЕЗ В ПОЛЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Взаимодействие металлов с алкилгалогенидами — прямой синтез — является важным способом получения металлоорганических соединений:



где М — металл, R — органический радикал, Hal — галоген. Элементы IVB группы реагируют с алкилгалогенидами в жестких температурных условиях, которые сильно различаются в зависимости от природы металла и атома галогена, однако часто температура реакции лежит выше пределов пиролизического разложения алкилгалогенидов. Например, для германия применяющийся в настоящее время метод Рохова заключается в пропускании паров алкилгалогенида над нагретой до 300—350°С смесью германий — медь; в этих условиях алкилгалогениды с числом углеродных атомов более четырех разлагаются. Необходимо проведение специальных исследований с целью интенсификации процесса прямого синтеза и поиска более мягких условий реакции.

Целесообразность применения излучения в реакциях прямого синтеза основывается на следующих рассуждениях. Как следует из работ по механизму прямого синтеза, появившихся в последние годы, важнейшей стадией реакции металла с алкилгалогенидом, ответственной за образование связи М—С, является перенос электрона от атома металла к молекуле органического галогенида^{59–63}. В результате переноса электрона возникают активные частицы радикального характера. (Представления о механизме прямого синтеза кремний- и германийорганических соединений развиваются в основном для каталитических газофазных процессов с участием меди^{64, 65}.) Уместно предположить, что образование органических радикалов (например, путем облучения) будет способствовать более интенсивному протеканию процесса прямого синтеза. Образование радикалов при радиолизе алкилгалогенидов неоднократно наблюдалось еще в ранних работах^{66, 67}; в дальнейшем было показано, что при повышении температуры радиационные процессы в жидких алкилгалогенидах (изомеризация) могут протекать количественно⁶⁸.

Впервые влияние γ -излучения на прямой синтез было изучено Кочешковым и сотр.^{69, 70} для реакции между порошкообразным оловом и бромистым бутилом. Авторы показали, что в отсутствие излучения олово не реагирует с кипящим бромистым бутилом, в то время как при облучении γ -лучами ⁶⁰Со реакция протекает с заметной скоростью уже при комнатной температуре. Радиационно-химический выход составляет 50—58 молек./100 эв. Отсутствие термических опытов в сравнимых условиях не позволяет судить о величине эффекта излучения, однако, в данном случае любое снижение температуры реакции ниже температуры кипения алкилгалогенида имеет большое практическое значение: отпадает необходимость применения избыточного давления при проведении реакции.

В дальнейшем работы по радиационно-химическому синтезу оловоорганических соединений были развиты с целью создания опытно-промышленной установки^{71–82}. Исследование процесса в широком интервале температур показало, что радиационно-химический выход может быть увеличен до 10³ молек./100 эв.

Взаимодействие металлического олова и алкилгалогенидов — весьма сложный процесс, скорость и направление которого существенно зависят от ряда факторов: природы исходных реагентов, их количественного соотношения, температуры, мощности дозы, интенсивности перемешивания реакционной смеси, наличия примесей. Было показано, что реакция протекает в большой мере направленно, преимущественно с образованием дибромдибутилолова и некоторого количества бромистого трибутилолова^{69, 70}. Повышение температуры ускоряет реакцию⁷¹, оптимальная температура синтеза для дибромдибутилолова 95°С; дальнейшее повышение температуры приводит к снижению реакционной способности олова, вероятно, за счет его агрегации. Температура влияет также на

распределение конечных продуктов: при понижении температуры увеличивается содержание трехбромистого бутилолова. Эффективная энергия активации, по данным Верещинского и сотр.⁷², составляет 12 ккал/моль; по данным Фентимена с сотр.^{81, 82}, при 95°С она равна 35 ккал/моль и имеет тенденцию изменяться с температурой. Варьирование мощности дозы облучения от 0,7 до 220 рад/сек показало, что скорость реакции при прочих равных условиях пропорциональна корню квадратному из мощности поглощенной дозы. При синтезе двубромистого дибутилолова в оптимальных условиях величина радиационно-химического выхода составляет 1600—2100 молек./100 эв. Значение радиационно-химического выхода изменяется в зависимости от длины углеводородной цепи алкилгалогенида — с увеличением длины цепи выход понижается.

Верещинский и сотр.⁷⁸ и Фентимен и сотр.^{81, 82} отмечают существование в реакции значительного индукционного периода и обсуждают различные способы его устранения^{79, 81}. Подготовка поверхности олова, размер частиц и способ получения олова сказываются как на скорости процесса, так и на распределении продуктов реакции^{71, 72, 81}.

Следует отметить, что природа галогена в алкилгалогениде имеет большое значение. Хлористые алкилы в реакцию не вступают⁸². Для алкилгалогенидов с подвижным атомом галогена, например для бромистого аллила, действие излучения проявляется в сокращении индукционного периода реакции⁸³.

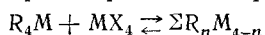
Эффективность воздействия γ -излучения на прямой синтез оловоорганических соединений стимулировала начало исследования роли γ -излучения в прямом синтезе германийорганических соединений. Влияние излучения на реакцию между германием и бромистыми алкилами изучено в работах Кочешкова и сотр.^{84, 85}. Показано, что γ -излучение по-разному влияет на прямой синтез германийорганических соединений в жидкой и газовой фазе. В стационарных условиях газообразный бромистый бутил при 240°С реагирует с германиевым порошком за 13 часов лишь на 10—12%, при облучении γ -лучами (мощность дозы 100 рад/сек) уже при 160°С реакция за то же время проходит на 20—25%, т. е. температура начала реакции в условиях облучения снижается на 100°С. При 220—230°С загруженный германий расходуется на 80—85%, т. е. практически количественно. Радиационно-химический расход германия (при 200°С) за 13 часов составляет $5 \cdot 10^2$ молек./100 эв, что свидетельствует о цепном характере процесса. В жидкой фазе влияние γ -излучения значительно слабее: температурные пороги реакций германия с бромистым бутилом и с бромистым гексилем снижаются лишь на 20°С. Зависимость степени превращения от температуры также свидетельствует о том, что в жидкой фазе термическая стадия играет важную роль. Радиационно-химический расход германия в жидкой фазе составляет ~ 50 молек./100 эв.

Качественный состав продуктов, получающихся под действием γ -излучения в газовой и жидких фазах, различен. При протекании реакции в жидкой фазе основным продуктом является трехбромистый бутилгерманий, как и в опытах без облучения. В газовой фазе получается смесь трехбромистого бутилгермания и четырехбромистого германия в соотношении 1:3. Радиационно-химический выход трехбромистого бутилгермания и в жидкой и в газовой фазах примерно одинаков и равен 50 молек./100 эв в условиях: 200°С, время реакции 13 часов. Таким образом, γ -излучение позволяет значительно снизить температуру реакции германия с газообразным алкилгалогенидом, но приводит к образованию нежелательного продукта — четырехбромистого германия. Направить процесс, идущий под действием γ -излучения в газовой фазе, в сторону

образования германийорганических соединений удается с помощью добавок меди. В присутствии меди уменьшается содержание в реакционной смеси четырехбромистого германия и увеличивается выход трехбромистого бутилгермания^{84, 85}.

V. ДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ НА РЕАКЦИЮ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАДИКАЛОВ

Если допустить, что скорость реакции перераспределения радикалов



зависит от прочности связи M—C, то можно предположить стимулирующее влияние γ -излучения, так как распад молекул исходного металлоорганического соединения в поле ионизирующего излучения происходит по связи M—C^{23-26, 29}.

Кочешков и сотр.⁸⁶ нашли, что реакцию между тетраалкилоловом и тетрагалогенидом германия в поле γ -излучения можно осуществить при комнатной температуре. В отсутствие излучения аналогичная реакция протекает при температурах выше 200°С^{87, 88}.

Реакция между тетраалкилоловом и тетрагалогенидами германия в отличие от аналогичной реакции между тетраалкилоловом и галогенидами олова протекает с переносом только одного органического радикала, независимо от соотношения исходных реагентов. При совместном действии излучения и повышенной температуры наблюдается отрыв второго органического радикала от тетраалкилолова, однако образуются только однозамещенные германийорганические соединения²⁷. Реакция протекает по уравнению:



Термическая реакция перераспределения радикалов между тетраалкилгерманием и тетрагалогенидами германия происходит только в присутствии катализатора. Под действием излучения реакция может быть осуществлена при 200°С с переносом одного органического радикала⁸⁹.

VI. ПРОТЕКАНИЕ РЕАКЦИЙ, НЕ ЗАТРАГИВАЮЩИХ СВЯЗЬ МЕТАЛЛ — УГЛЕРОД, ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

В органическом радикале излучением в принципе могут быть инициированы реакции хлорирования, окисления, полимеризации²⁻⁴, которые достаточно хорошо известны в радиационно-химическом синтезе органических соединений. Однако экспериментального материала, относящегося к элементам IVB группы, мало. Джагацпаян и сотр.⁹⁰⁻⁹³ изучали радиационно-химическое хлорирование оргохлорсиланов. Радиолиз смеси хлора и диметилдихлорсилана приводит к образованию с 30%-ным выходом монохлорзамещенного продукта со следами дихлорзамещенного. Состав продуктов хлорирования не зависит от температуры, выход — зависит слабо. Выход также не зависит от мощности дозы, однако существенно понижается в присутствии кислорода. В случае фенилметилдихлорсилана и фенилтрихлорсилана наблюдаемая картина существенно зависит от температуры. В интервале 0—20°С происходит интенсивное включение хлора в фенильное кольцо аналогично фотохимическому хлорированию, но выше 100°С начинается замещение в ядре; при промежуточных температурах наблюдаются оба процесса. При 100—150°С кислород не ингибирует реакцию, что позволяет предположить ионный ме-

Радационные превращения соединений Si, Ge, Sn, Pb

ТАБЛИЦА 1

| Соединение | Условия облучения | Продукты радиолиза | Радационно-химический выход, мо-лек./100 эв | Ссылки |
|------------|---|--|---|---------------------------------|
| R_4Si | электронно-лучевое разложение, газ. фаза, $150^\circ C$ рентген, газ. фаза, $4,2 \cdot 10^{17}$ эв/мл тв. фаза, γ -лучи, $-130 \div -180^\circ C$ жидкая фаза, $25^\circ C$ | Si $H_2, C_2H_6, CH_4, C_2H_5Si(CH_3)_3,$ $(CH_3)_6Si_2$ — $CH_4, (CH_3)_7Si-CH_2CH_2-Si(CH_3)_3,$ $(CH_3)_3Si-CH_2-Si(CH_3)_3$ | — >10 ~ 5 >10 | 15, 16 18, 19 20—22 23 |
| R_4Ge | γ -лучи, 24 часа, 100 рад/сек | Ge | — | 27 |
| $RGeCl_3$ | тв. фаза, $-196^\circ C$ | $HGeCl_3, GeCl_4$ | — | 14 |
| $GeCl_4$ | тв. фаза | — | 0,5 | 25, 26 |
| R_4Sn | тв. фаза γ (^{60}Co) $200^\circ C$, 100 рад/сек | Sn | — | 27 |
| R_3SnCl | рентген, жидкая и тв. фазы | $R_3Sn^+, R_3SnCH_2^+$ | — | 28—31 |
| R_4Pb | $25^\circ C$, р-тель γ (^{60}Co) γ (^{60}Co) тв., жидкая, газ. фазы | $R_4Sn, R_2SnCl_2, SnCl_4, R_2SnO$ Pb | — — | 28 33—35 |

ТАБЛИЦА 2

Влияние облучения на реакцию свободных металлов с галоидными алкилами (прямой синтез)

| Реагенты | Условия реакции | Радационно-химический выход, мо-лек./100 эв | Химический выход, % | Продукты реакции | Ссылки |
|-----------------------|--|---|---------------------|---|--------|
| $Sn + RBr$ | γ (^{60}Co), жидкая фаза, $25-100^\circ C$ | $\sim 10^3$ | 80 (на за-груж. Sn) | $R_2SnBr_2, R_3SnBr, SnBr_2$ | 70—82 |
| $Sn + CH_2=CH-CH_2Br$ | $25^\circ C, \gamma$ (^{60}Co) | — | — | $(CH_2=CH-CH_2)_2SnBr_2,$ $[(CH_2=CH-CH_2)_2SnBr_3]_n$ | 83 |
| $Ge + RBr$ | $250^\circ C, \gamma$ (^{60}Co) 100 р/сек, жидкая фаза | $\sim 10^1$ | 50 (на за-груж. Ge) | $RGeBr_3$ | 84—85 |
| $Ge + RBr$ | газ. фаза, $150-200^\circ C, \gamma$ (^{60}Co) | $\sim 10^2$ | 50 (на за-груж. Ge) | $RGeBr_3, GeBr_4$ | 85 |

ТАБЛИЦА 3

Влияние облучения на реакции, приводящие к замене органического радикала или функциональной группы у атома металла

| Реагенты | Продукты реакции | Условия облучения | Радационно-химический выход, мо-лек./100 эв | Химический выход, % | Ссылки |
|---|--|---|---|---------------------|---------|
| $R_4Sn + GeCl_4$ | $R_3SnCl, RGeCl_3$ | $25^\circ C, \gamma$ (^{60}Co), 20 Мрад | — | 50—90 | 86 |
| $R_4Ge + GeBr_4$ | $R_3GeBr, RGeBr_3$ | $250^\circ C, \gamma$ (^{60}Co), 10 час, 100 рад/сек | 200 | 70—80 | 27, 89 |
| $R'Cl + R_kHSiCl_{4-(k+1)}$ | $R'R_kSiCl_{4-(k+1)}$ | $50 \div 150^\circ C$ | 100—600 | 60—80 | 99, 103 |
| $(CH_2)_3 \begin{array}{c} C=O \\ \\ O \end{array} + HSiCl_3$ | $Cl_3SiOSiCl_3,$ $(CH_2)_3 \begin{array}{c} CH_2 \\ \\ O \end{array}$ | $25^\circ C, \gamma$ (^{60}Co), 0,185 Мрад/час | — | 33—81 | 104 |

ТАБЛИЦА 4

Влияние облучения на реакцию гидрометаллирования

| A | Продукты реакции | Химический выход, % Радиационно-химический выход, олек./100 эв |
|---|--|--|
| $(C_2H_5)_3SnH + A (25^\circ C, \gamma (^{60}Co), 2 \cdot 10^6 \text{ рад})^{56-58}$ $CH_2=CHC_6H_{11}$ $CH_2=CHC_6H_{13}$ $CH_2=CHC_8H_{17}$ $C_6H_5CH=CH_2$ $C_6H_5C \equiv CC_6H_5$ $C_6H_5C \equiv CH$ $CH_2=CHCH_2OH$ $CH_2=CHOC_2H_5$ $CH_2=CHOC_4H_9$ $CH_2=CHCOOCH_3$ | $(C_2H_5)_3SnC_7H_{15}$ $(C_2H_5)_3SnC_9H_{17}$ $(C_2H_5)_3SnC_{10}H_{21}$ $(C_2H_5)_3SnCH_2CH_2C_6H_5$ $(C_2H_5)_3SnC_6H_5C=CHC_6H_5$ $(C_2H_5)_3SnCH=CHC_6H_5$ $(C_2H_5)_3SnCH_2CH_2CH_2OH$ $(C_2H_5)_3SnCH_2CH_2OC_2H_5$ $(C_2H_5)_3SnCH_2CH_2OC_4H_9$ $(C_2H_5)_3SnCH_2CH_2COOCH_3$ | 74,5 77 96 50 70 87,5 92,7 80 88 74 1000 1000 1000 700 800 1200 1500 1300 1300 1200 |
| $(C_4H_9)_3SnH + A (25^\circ C, 2 \cdot 10^6 \text{ рад})^{56-58}$ $CH_2=CHC_6H_{11}$ $CH_2=CHC_6H_{13}$ $C_6H_5CH=CH_2$ $C_6H_5C \equiv CC_6H_5$ $CH_2=CHCH_2OH$ $CH_2=CHOC_2H_5$ $CH_2=CHOC_4H_9$ $CH_2=CH(CH_3)COOCH_3$ $CH_2=CHCONH_2$ | $(C_4H_9)_3SnC_7H_{15}$ $(C_4H_9)_3SnC_9H_{17}$ $(C_4H_9)_3SnCH_2CH_2C_6H_5$ $(C_4H_9)_3SnC_6H_5C=CHC_6H_5$ $(C_4H_9)_3SnCH_2CH_2CH_2OH$ $(C_4H_9)_3SnCH_2CH_2OC_2H_5$ $(C_4H_9)_3SnCH_2CH_2OC_4H_9$ $(C_4H_9)_3SnCH_2CH(CH_3)COOCH_3$ $(C_4H_9)_3SnCH_2CH_2CONH_2$ | 85,9 70 97 80 81 92 99 90,7 75 960 750 2100 720 2000 1300 1100 1000 950 |
| $(C_6H_5)_3SnH + A (25^\circ C, 2 \cdot 10^6 \text{ рад})^{56+58}$ $CH_2=CHC_6H_{11}$ $CH_2=CHCH_2OH$ | $(C_6H_5)_3SnCH_2CH_2C_6H_{13}$ $(C_6H_5)_3SnCH_2CH_2CH_2OH$ | 73,6 80 700 1200 |
| $HSiCl_3 + A (25^\circ C, \gamma (^{60}Co), 3-9 \text{ Мрад})^{38,46,47,52}$ $ClCH=CHCl$ $CF_2=CF_2$ $CH_2=CH-CH_2-CH_2CH=CH$ $CF_3CF=CF_2$ $CH_2=CH-CF_2CF_3$ $CH_2=CH-CF_2-CF_2-CF_3$ $H_2C=C-CF_2-CF_2$ CH_3 CF_3 $CH_2=CH-CH_2Cl$ $CH_2=CH-CH_2-COO-CH_3$ $CH_3-CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH$ $CH_2=CH-OCOCH_3$ $F_2C-(R)C=CCl-CF_2$ | $CH_2ClCHClSiCl_3$ $CHF_2CF_2SiCl_3$ $C_6H_5SiCl_3$ $(C_3HF_6)SiCl_3$ $C_2F_6(CH_2)_2SiCl_3$ $C_3F_7(CH_2)_2SiCl_3$ $C_3F_7CH(CH_3)CH_2SiCl_3$ $ClCH_2(CH_2)_2SiCl_3$ $H(CH_2ClCHCH_2)_2SiCl_3$ $CH_2COO(CH_2)_2SiCl_3$ $H(CH_2COOCH_2CHCH_2)_2SiCl_3$ $C_6H_{10}(CH_3)SiCl_3$ $Cl_3SiCH_2CH_2OCH_2CH_3$ $Cl_3SiCH_2CH_2OCOCH_3$ $Cl_3SiOSiCl_3$ $Cl_3Si(R)C-CHCl-CF_2-CF_2$ $Cl_3Si(R)C-CF_2-CH_2-CF_2$ | 27 11 96 95 — 52 11 40 34 22 71 92 — — — — 12,8 — |

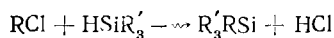
ТАБЛИЦА 4 (продолжение)

| А | Продукты реакции | Химический выход, % | Радиационно-хи- мический выход, молек./100 эв |
|---|--|---------------------------|---|
| $\text{RCl}_2\text{SiH} + \text{A} (25^\circ \text{C}, \gamma (^{60}\text{Co}))^{38, 16, 47, 53, 54}$ | | | |
| $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ | $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SiRCl}_2$ | 57 | — |
| $\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$ CH_3 | | 30 | — |
| $\text{CF}_3-\text{CF}=\text{CF}_2$ | $(\text{C}_6\text{HF}_5)\text{SiRCl}_2$ | 85 | — |
| $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ | $\text{C}_3\text{F}_7(\text{CH}_2)_2\text{SiRCl}_2$ | 23 | — |
| $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ | $\text{ClCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{SiRCl}_2$ | 4 | — |
| $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ $\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CCl}=\text{CR}$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiRCl}_2$ | 20 | — |
| | $\text{RCl}_2\text{Si}(\text{R})\text{CCF}_2-\text{CF}_2-\text{CHCl}$ | 12,8 | — |
| $\text{R}_n\text{SiH}_{4-n} + \text{A} (50^\circ \text{C}, \gamma (^{60}\text{Co}), \text{газ. фаза})^{39, 41, 42}$ | | | |
| $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ | $(\text{R}_n\text{SiH}_{3-n})\text{CH}_2-\text{CH}_3$ | — | — |
| $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiH} + \text{A} (\gamma (^{60}\text{Co}))^{43-45}$ | | | |
| $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ $\text{RCH}=\text{CH}_2$ | $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2$ $\text{RCH}_2-\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ | 66 | 200 |
| $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ | $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ | 20 | — |

ханизм реакции. Замещения в метильной группе при радиационно-химическом хлорировании не наблюдается.

Облучение γ -лучами ^{60}Co винильных соединений кремния: триэтил-, триметокси-, триэтоксид-, диэтил-, дихлорметил-, трихлор-, приводит к образованию вязкого полимера с радиационно-химическим выходом от 20 до 320 молек./100 эв^{94, 95}. Для аллильных соединений кремния изучалась как γ -инициированная полимеризация, так и полимеризация под действием β -лучей⁹⁶. Триэтилвинилолово и трифенилвинилолово полимеризуются⁹⁷ в поле γ -излучения при 80°C с радиационно-химическим выходом 140—220 молек./100 эв. Продукт полимеризации состоит в основном из димеров и тримеров.

Описаны некоторые протекающие в поле излучения реакции, приводящие к изменению подвижных групп у атома металла. Наблюдаемое в ранних работах⁹⁸ гомолитическое восстановление органических галогенидов гидридами кремния в поле излучения ^{60}Co или в потоке ускоренных электронов протекает в сравнительно мягких условиях:

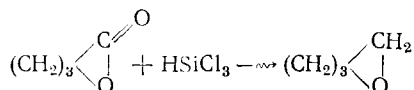


Реакция изучена в серии работ Зимина и сотр.⁹⁹⁻¹⁰³. Авторы показали, что в наиболее жестких условиях синтеза температура не превышает 300°C , т. е. ниже температуры радиационно-термического разложения органхлорсиланов. Фторированные органогалогениды реагируют при более низкой температуре (100—120° C), чем нефторированные (170—180° C), как показано на примере хлорбензола и пентафторбензола. Значения энергии активации реакций соответственно равны 2—4 и 12—13 ккал/моль. Величина радиационно-химического выхода (среднего)

составляет 600 молек./100 эв, при этом наблюдается квадратичная зависимость радиационно-химического выхода от мощности дозы.

Авторы⁹⁹⁻¹⁰³ пришли к выводу, что радиационно-химическое восстановление органогалогенидов гидридами кремния представляет интерес как удобный способ синтеза кремнийорганических соединений. Получены данные, достаточные для проектирования укрупненной радиационно-химической установки для получения органохлорсиланов¹⁰².

Возможно использование неорганических силанов для радиационно-химического восстановления органических соединений: в работе¹⁰⁴ описано получение с количественным выходом циклических эфиров из лактонов:



В заключение можно отметить, что ионизирующее излучение в ряде случаев (табл. 1—4) * оказывает существенное влияние на протекание химических реакций рассматриваемых элементов. Это обстоятельство может быть с успехом использовано в практическом синтезе.

ЛИТЕРАТУРА

1. ЖВХО им. Менделеева, 18, № 1 (1973 г.).
2. Методы элементоорганической химии. Хлор. Алифатические соединения, ред. А. Н. Несмеянов, К. А. Кочешков, «Наука», М., 1973.
3. М. Ф. Романцев, В. А. Ларин, Радиационное окисление органических веществ, «Атомиздат», М., 1972.
4. Радиационная химия полимеров, ред. В. А. Каргин, «Наука», М., 1973.
5. H. Drawe, Chem. Z., 100, 212 (1976).
6. B. Chutny, J. Kučera, Rad. Res. Rev., 5, 1 (1974).
7. J. W. Hodgins, S. Afric. Chem. Process, 3, № 5, (1968); РЖХим., 1969, 9Л 41.
8. J. Roux, Chim. Mod., 6, 21 (1961).
9. J. G. Wilson, Rad. Res. Rev., 4, 71 (1972); РЖХим., 1973, 5Б 1147.
10. И. В. Верещинский, Успехи химии, 39, 880 (1970).
11. И. В. Верещинский, ЖВХО им. Менделеева, 18, 278 (1973).
12. R. Bläckborn, A. Kabi, Rad. Res. Rev., 2, 103 (1969).
13. Е. Фендлер, Дж. Фендлер, в сб. Методы и достижения в физико-органической химии, «Мир», М., 1973, стр. 119.
14. F. E. Brinsman, G. F. Kokoszka, N. K. Adams, J. Res. Nat. Bur. Stand., Sect. A., 73, 201 (1969).
15. Г. А. Разуваев, Б. Г. Грибов, Г. А. Домрачев, Б. А. Саламатин, Металлоорганические соединения в электронике, «Наука», М., 1972, стр. 228.
16. Б. А. Вишняков, К. А. Осипов, Электронно-лучевой метод получения тонких пленок из химических соединений. «Наука», М., 1970.
17. Б. А. Вишняков, К. А. Осипов, П. П. Отопков, Изв. АН СССР, неорган. мат., 2, 2234 (1966).
18. G. J. Mains, J. Dedinas, J. Phys. Chem., 74, 476 (1970).
19. G. J. Mains, US At. Energy Comm. Rept., N 10-2007-8 (1965); цит. по¹⁸.
20. И. И. Чхеидзе, Ю. Н. Молин, В. Ф. Миронов, Е. А. Чернышев, Н. Я. Бубен, В. В. Воеводский, Кинетика и катализ, 7, 230, 1966.
21. J. Roncin, Mol. Cryst., 3, 117 (1967).
22. Г. Н. Бабушкина, А. А. Чуйко, Теор. и эксперим. химия, 1, 394 (1965).
23. G. J. Mains, J. Dedinas, J. Phys. Chem., 74, 3483, (1970).
24. J. Duval, I. Rousseau, Canad. J. Chem., 51, 3062, (1973).
25. М. Мага, Н. Лерэ, Ж. Рожен, ЖВХО им. Менделеева, 11, 98 (1966).
26. N. Leray, N. Gislou, These doct. sci., Fac. sci. Univ. Paris, 1966? РЖХим., 1968, 1Б781Д.
27. Н. В. Фомина, Канд. дисс., НИФХИ им. Карпова, М., 1972.
28. P. Dunn, D. Oldfield, J. Organomet. Chem., 54, C11—C12 (1973).
29. K. Hoppner, Proc. of II Tihany Symp. on Radiation Chem., Budapest, 1967, p. 33.

* В таблицах R — алифатический радикал, $\gamma(^{60}\text{Co})$ — γ -излучение источника ^{60}Co . В соответствии с оригинальными работами в таблицах приведены максимальные значения выходов.

30. G. A. Razuvaev, N. S. Vjazankin, O. A. Schepetkova, *Tetrahedron*, **18**, 667 (1962).
31. G. Lassman, K. Höppner, *Z. Naturforsch.*, **23a**, 622 (1968).
32. E. Heldt, K. Höppner, K. H. Krebs, *J. anorg. allgem. Chem.*, **348**, 113 (1966).
33. I. L. Mador, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1617 (1954).
34. T. A. Carlson, R. M. White, Там же, **48**, 5191 (1968).
35. M. Plato, W. Schnabel, *Z. Naturforsch.*, **23b**, 1256 (1968).
36. G. Sosnowsky, *Free Radical Reactions in Preparative Organic Chemistry*, N.-Y., 1964, p. 241.
37. R. N. Haszeldine, R. I. Marklow, *J. Chem. Soc.*, 1956, 962.
38. A. M. El-Abbadly, L. C. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1737 (1958).
39. F. M. Lampe, J. S. Snyderman, W. H. Johnston, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3934 (1966).
40. G. Rabilloud, *Bull. soc. chim. France*, 1965, 2152.
41. D. A. Poper, *Diss. Abstr.*, **22**, 2200 (1962).
42. J. F. Schmidt, F. W. Lampe, *J. Phys. Chem.*, **73**, N 8, (1968).
43. A. M. El-Abbadly, *J. Chem. U. A. R.*, **9**, 281 (1966).
44. Р. В. Джагацпаян, В. И. Зеткин, М. Т. Филиппов, *ЖВХО им. Менделеева*, **6**, 231 (1961).
45. C. Eaborn, *J. Chem. Soc., London*, 1963, 797.
46. M. Seliga, *Chem. Prum.*, **16**, 481 (1966); *C. A.*, **66**, 2917 (1967).
47. А. В. Зимин, А. Д. Верина, Л. П. Сидорова, А. В. Губанова, *ДАН СССР*, **144**, 576 (1962).
48. K. Wunder, H. Drawe, A. Henglein, *J. Naturforsch.*, **B**, **19**, 999 (1964).
49. Э. И. Бабкина, И. В. Верещинский, *Химия высоких энергий*, **3**, 450 (1969).
50. N. Gislou-Leray, *J. Chim. Phys., Physicochim, Biolog.*, **59**, 1255 (1962).
51. А. Г. Шостенко, П. А. Загорец, А. М. Додонов, П. С. Полевой, *Тр. МХТИ им. Менделеева*, вып. 70, 1972, стр. 18.
52. J. Tsurugi, R. Nakao, T. Fukumoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4587 (1969).
53. T. Ueda, K. Inukai, H. Muramatsu, *J. Chem. Soc. Jap., Ind. Chem. Sec.*, **74**, 1676, A-96 (1971); *РЖХим.*, 1972, 3Ж542.
54. T. Ueda, H. Muramatsu, K. Inukai, *J. Chem. Soc. Jap., Chem and Ind. Chem.*, 1972; 602; *РЖХим.*, 1972, 18Ж407.
55. S. Tsurugi, T. Ueda, R. Nakao, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 777 (1971).
56. Н. И. Шевердина, В. С. Яковлева, В. А. Черноплекова, К. А. Кочешков, *Авт. свид. СССР № 375937* (1973); *Бюлл. изобр.*, 1973, № 25.
57. В. С. Лопатина, Н. И. Шевердина, В. А. Черноплекова, К. А. Кочешков, *ДАН СССР*, **213**, 846 (1973).
58. В. С. Лопатина, Н. И. Шевердина, Б. Н. Вайнштейн, К. А. Кочешков. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1974, 2641.
59. У. А. Уотерс, *ЖВХО им. Менделеева*, **11**, 179 (1966).
60. Л. Г. Феоктистов, в сб. *Успехи электрохимии органических соединений*, «Наука», М., 1966, стр. 135.
61. В. И. Мак-Клеланд, *Успехи химии*, **35**, 508 (1966).
62. О. Ю. Охлобыстин, К. А. Билевич, Там же, **37**, 2180 (1968).
63. К. А. Билевич, Н. Н. Бубнов, Б. Я. Медведев, О. Ю. Охлобыстин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1970, 2112.
64. А. И. Горбунов, А. П. Белый, Г. Г. Филиппова, *Успехи химии*, **43**, № 4, 683—706 (1974).
65. Р. А. Турецкая, К. А. Андрианов, И. В. Трофимова, Б. А. Чернышев, Там же, **44**, 444—467 (1975).
66. С. Я. Пшежецкий, *Механизм радиационно-химических реакций*, М., «Химия», 1968, стр. 224.
67. M. Takehisa, G. Levey, J. E. Willard, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5694 (1966).
68. В. В. Поздеев, Н. В. Фомина, К. А. Кочешков, *Химия высоких энергий*, **4**, 379 (1970).
69. К. А. Кочешков, Н. И. Шевердина, Л. В. Абрамова, *Авт. свид. СССР № 136313*; *РЖХим.*, 1962, 2Л106.
70. Л. В. Абрамова, Н. И. Шевердина, К. А. Кочешков, в сб. *Труды II-го Всес. совещ. по радиационной химии*, М., 1960, стр. 394.
71. В. Ю. Мирецкий, И. В. Верещинский, Н. Е. Николаев, Е. А. Рябов, в сб. *Радиационная химия*, т. 2, «Атомиздат», М., 1972, стр. 99.
72. И. В. Верещинский, *ЖВХО им. Менделеева*, **8**, 278 (1973).
73. В. Ю. Мирецкий, И. В. Верещинский, В. В. Поздеев, *Химия высоких энергий*, **6**, № 85 (1972).
74. В. Ю. Мирецкий, И. В. Верещинский, *Деп. ВИНТИ № 4033-72*; *РЖХим.*, 1972, 11Б1362.
75. К. А. Кочешков, Н. И. Шевердина, Л. В. Абрамова, *ДАН СССР*, **123**, 681 (1958).
76. В. Ю. Мирецкий, И. В. Верещинский, А. Ю. Иванов, К. А. Кочешков, В. В. Поздеев, Н. И. Шевердина, *Хим. пром-сть*, 1968, 258.
77. В. Ю. Мирецкий, И. В. Верещинский, А. Ю. Иванов, *Химия высоких энергий*, **3**, 231 (1969).

78. Л. В. Абрамова, И. В. Верещинский, К. А. Кочешков, В. Ю. Мурецкий, В. В. Поздеев, Ю. С. Рябухин, Н. И. Шевердина, в сб. *Industrial Uses of large Radiation Sources*, IAEA, Vienna, v. 1, p. 83, 1963.
79. И. В. Верещинский, В. В. Поздеев, В. Ю. Мурецкий, А. Ю. Иванов, Авт. свид. СССР № 181104; Бюлл. изобр., 1966, № 9.
80. D. F. Hallman, M. A. Welt, *Trans. Am. Nucl. Soc.*, 11, 85 (1968).
81. A. F. Fentiman, R. E. Wyant, D. A. Jeffrey, I. F. Kircher, *J. Organomet. Chem.*, 4, 302 (1965).
82. A. F. Fentiman, R. E. Wyant, D. A. Jeffrey, I. F. Kircher, Там же, 6, 645 (1966).
83. В. В. Поздеев, В. Д. Помещиков, В. Е. Гельфан, Авт. свид. СССР № 352904; Бюлл. изобр., 1972, № 29.
84. В. В. Поздеев, Н. В. Фомина, И. В. Верещинский, К. А. Кочешков, Авт. свид. СССР № 352902; Бюлл. изобр., 1972, № 29.
85. В. В. Поздеев, Н. В. Фомина, Н. И. Шевердина, К. А. Кочешков, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1972, 20517.
86. К. А. Кочешков, Н. Н. Землянский, А. А. Махина, Е. М. Панов, *Изв. АН СССР, ОХН*, 1969, 1381.
87. J. Y. Luijten, F. Rijkens, *Rec. trav. chim.*, 83, 857 (1964).
88. В. Ф. Миронов, А. Л. Кравченко, *ДАН СССР*, 158, 656 (1964).
89. Н. В. Фомина, Н. И. Шевердина, К. А. Кочешков, Авт. свид. СССР № 375295; Бюлл. изобр., 1974, № 18.
90. Р. В. Джагацпаян, В. И. Зеткин, Г. В. Моцарев, М. Г. Филиппов, *Труды II-й Всес. конф. по радиационной химии*, М., 1962 г., стр. 386.
91. Р. В. Джагацпаян, М. Т. Филиппов, Г. В. Моцарев, В. И. Зеткин, *ЖВХО им. Менделеева*, 9, 475 (1964).
92. Р. В. Джагацпаян, М. Т. Филиппов, В. И. Зеткин, Г. В. Моцарев, В. Р. Розенберг, *ДАН СССР*, 155, 1163 (1964).
93. Р. В. Джагацпаян, М. Т. Филиппов, Г. В. Моцарев, В. Р. Розенберг, В. И. Зеткин, 37, 251, (1967).
94. К. Нагакава, К. Kawase, H. Jamakita, S. Inagaki, *J. Polym. Sci.*, 5B, 1077 (1967).
95. T. Tabata, H. Kimura, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 67, 620 (1964).
96. Л. Е. Гусельников, Н. С. Наметкин, Л. С. Полак, Т. И. Чернышева, *Высокомолек. соед.*, 6, 2215 (1964).
97. К. Нагакава, К. Kawase, T. Matsuda, *Nature*, 206, 1038 (1965).
98. R. N. Haszeldine, J. C. Joung, *J. Chem. Soc.*, 1960, 4503.
99. А. В. Зимин, А. Д. Верина, Л. П. Сидорова, А. В. Губанова, *ДАН СССР*, 144, 576 (1962).
100. А. В. Зимин, Б. И. Вайнштейн, И. И. Сильченко, Там же, 184, 1139 (1969).
101. Пат. ФРГ № 2132569; С. А., 77, 6002 (1972).
102. А. В. Зимин, Б. И. Вайнштейн, в сб. *Радиационная химия*, т. 2, «Атомиздат», М., 1972, стр. 92.
103. Б. И. Вайнштейн, А. В. Зимин, Е. А. Чернышев, А. П. Поливанов, Л. П. Боговцева, М. Е. Курек, Э. С. Стародубцев, А. И. Маслюков, В. И. Андреев, М. А. Езарец, Б. И. Зотов, Авт. свид. СССР № 316335; *РЖХим.*, 1974, 9И85.
104. R. Nakao, T. Fukumoto, I. Tsurugi, *J. Org. Chem.*, 37, 76 (1972).

Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова, Москва