

Радиолиз растворов солей тетразолия

А.К.Пикаев, З.К.Криминская

Институт физической химии Российской академии наук
117915 Москва, Ленинский просп., 31, факс (095)335 – 1778

Российский научный центр

«Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей»
103787 Москва, Большая Садовая ул., 1, факс (095)254 – 1200

В обзоре обобщены литературные данные о радиолизе жидких (преимущественно водных, водно-спиртовых и спиртовых) и твердых (главным образом в поливиниловом спирте) растворов солей тетразолия. Обсужден механизм радиолитических превращений этих соединений. Подробно рассмотрено их применение в дозиметрии ионизирующих излучений.

Библиография — 60 ссылок.

Оглавление

I. Введение	745
II. Спиртовые растворы	745
III. Водные и водно-спиртовые растворы	748
IV. Твердые матрицы	751
V. Применение солей тетразолия в дозиметрии ионизирующих излучений	751
VI. Заключение	753

I. Введение

При восстановлении бесцветных или слабо-окрашенных солей тетразолия образуются формазаны, имеющие интенсивную окраску. Это свойство формазанов нашло применение в различных областях науки и техники. Описано их использование как ботанических окрашивающих соединений, чувствительных к действию ультрафиолетового света,¹ в качестве веществ, пригодных для оценки урожайности семян различных сельскохозяйственных культур,^{2,3} жизнеспособности тканей стеблей и листьев,^{4,5} разграничения нормальных и злокачественных тканей,⁶ исследования гистохимии окислительных ферментов^{7,8} и как аналитического реагента на ион-радикал O_2^- (см.^{9–11}). Кроме того, известно (см., например,¹²), что жидкие и твердые растворы формазанов могут быть использованы в дозиметрии ионизирующих излучений.

Свойства солей тетразолия, методы их получения и механизм химического восстановления рассматривались во многих работах (см., например,^{13–17}). В настоящем обзоре собраны данные преимущественно о радиолитических превращениях этих солей в различных растворителях (спиртах, воде, водно-спиртовых смесях и т.п.). Наиболее часто исследо-

довались растворы 2,3,5-трифенилтетразолийхлорида (ТФТХ), реже — растворы 2-(*n*-нитрофенил)-3,5-дифенилтетразолийхлорида (НФТХ), 5-(*n*-нитрофенил)-2,3-дифенилтетразолийбромид (НФТБ), 2,5-дифенил-3-(1-нафтил)-тетразолийбромид (ДФТБ), 3,3'-бианизил-4,4'-бис(2,5-дифенил-2-*H*-тетразолийхлорида) (тетразолиевый синий, ТС), 2,2'-ди(*n*-нитрофенил)-5,5'-дифенил-3,3'-(диметокси-4,4'-дифенилен)-2-*H*-тетразолийхлорида (нитротетразолиевый синий, НТС) и др. Значительное внимание обращено на использование этих систем в дозиметрии ионизирующего излучения.

II. Спиртовые растворы

В литературе имеются подробные данные о радиационно-химических выходах восстановления солей тетразолия в спиртовых растворах и о механизме и кинетике этого процесса.

1. Радиационно-химические выходы восстановления

При облучении бесцветных дезаэрированных спиртовых растворов солей тетразолия (T^+) образуются соответствующие интенсивно окрашенные (в розовый, оранжево-красный или красный цвет) формазаны. Например, в случае ТФТХ образуется 1,3,5-трифенилформазан $PhNH-N=CPh-N=N-NPh$.

Радиационно-химические выходы формазанов (Ф) в таких растворах приведены в табл. 1.

2. Механизм радиолитического восстановления

Радиолитическое восстановление солей тетразолия является двухэлектронным процессом, т.е. на восстановление одной молекулы соли тетразолия требуются две восстановитель-

А.К.Пикаев. Член-корреспондент РАН, заместитель директора, заведующий лабораторией радиационной химии ИФХ РАН. Телефон: (095)333 – 9567.

З.К.Криминская. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник Российского научного центра «Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей». Область научных интересов авторов: радиационная химия и радиационная технология.

Дата поступления 28 октября 1997 г.

Таблица 1. Выходы формазанов ($G(\Phi)$, молекула $\cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$) в различных матрицах в отсутствие воздуха при γ -радиолизе

Матрица	Соль тетразолия	$c \cdot 10^3$, моль $\cdot \text{л}^{-1}$	$G(\Phi)$	Ссылки
Жидкий изопропанол	ТФТХ	0.1	1.3	18
	ТФТХ	0.5	1.5	18
	ТФТХ	1.0	1.5	18
	ТФТХ	5.0	1.7	18
	ТФТХ	7.0	2.2	18
	НФТХ	0.1	1.5	19
	НФТХ	0.5	2.5	19
	НФТХ	1.0	2.5	19
	НФТХ	5.0	2.5	19
	НФТБ	0.1	2.2	19
Вода, pH	НФТБ	0.5	3.3	19
	ДФТБ	0.1–5	3.1	20
	ТФТХ	1.0	0.45	21
	ТФТХ	20	0.4	22
	ТФТХ	1.0	1.2	21, 23
	НФТХ	1.0	0.6	21
	НФТХ	1.0	1.4	21
	НФТБ	0.5	1.2	21
	НФТБ	0.5	1.2	21
	ДФТБ	1.0	0.6	20
Вода – изопропанол (2.2 моль $\cdot \text{л}^{-1}$), pH 10.3	ДФТБ	1.0	0.7	20
	ДФТБ	1.0	0.8	20
	ДФТБ	1.0	0.8	20
	ТФТХ	1.0	3.5	21
	ТФТХ	0.8	3.1	23
	ТФТХ	0.8	3.1	24
	ТФТХ	1.0	3.0	21
	ТФТХ	1.0	3.1	21
	ТФТХ	7.4	0.86	25
	ТФТХ	11	2.6	25
Вода – ЭДТА (0.2 моль $\cdot \text{л}^{-1}$), pH 10.3	ТФТХ	18	3.1	25
	НФТХ	3.2	2.8	25
	НФТХ	9.8	4.0	25
	НФТХ	13	4.8	25
	НФТХ	16	5.2	25
	НФТХ	16	5.2	25

^a Радиолиз под действием рентгеновских лучей (максимальная энергия 60 кэВ). Раствор содержал буфер из триэтанолamina и HCl.

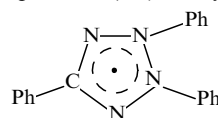
ные частицы. Выход формазанов в таком процессе составляет больше половины выхода сольватированных электронов (e_s^-) (например, в изопропанолe выход e_s^- равен 1.3, см.²⁶). На этом основании был сделан вывод, что в восстановлении солей принимают участие как e_s^- , так и спиртовые радикалы типа RCHON — продукты радиолиза спиртов. При сравнительно больших дозах формазаны претерпевают дальнейшие радиолитические превращения, происходит обесцвечивание растворов и образуются гидразиины. Выходы разложения формазанов определены при радиолизе растворов 1,3,5-трифенилформазана,^{18, 27} 3-(*n*-нитрофенил)-1,5-дифенилформазана²⁰ и 2,5-дифенил-3-(1-нафтил)формазана²⁰ в изопропанолe (табл. 2).

Вывод о двухэлектронном восстановлении солей тетразолия подтверждается данными работ^{19, 28, 29} об импульсном радиолизе растворов этих соединений в этанолe и изопро-

Таблица 2. Выходы разложения формазанов при γ -радиолизе дезаэрированных изопропанольных растворов.

Формазан	$c \cdot 10^4$, моль $\cdot \text{л}^{-1}$	G , молекула $\cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$	Ссылки
1,3,5-Трифенил-формазан	1.4	3.5	18, 27
3-(<i>n</i> -Нитрофенил)-1,5-дифенилформазан	5.8	3.1	20
2,5-Дифенил-3-(1-нафтил)формазан	0.27	1.3	20
	0.77	2.4	20

панолe. Обнаружено, что при взаимодействии e_s^- и спиртового радикала с катионом соли тетразолия T^+ возникает короткоживущая частица, представляющая собой тетразолий-радикал ($T^\cdot$). В случае ТФТХ это

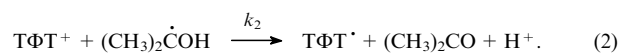


Такая же частица появляется в качестве промежуточного продукта при химическом восстановлении рассматриваемых соединений (см., например, работы^{13, 17}).

Структура тетразолий-радикала подтверждена также результатами исследования спектров ЭПР облученных замороженных изопропанольных растворов ТФТХ и борфторида 2,3,5-трифенилтетразолия.^{30, 31} Обнаружено, что облучение этих растворов при 77 К приводит к образованию сольватированных электронов и спиртовых радикалов. При последующем быстром нагревании до комнатной температуры указанные частицы взаимодействуют с солью тетразолия, образуя тетразолий-радикал. Спектры ЭПР этого радикала, записанные после охлаждения образцов до 77 К, для обеих солей идентичны и состоят из восьми линий с расщеплением ~ 1.4 мТ.

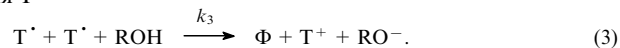
Аналогичный спектр ЭПР был получен при 77 К для радикала $T^\cdot$, образовавшегося в результате восстановления ТФТХ этилатом натрия в изопропанолe. Спектр, зарегистрированный при 300 К, несколько отличается от записанного при 77 К. Вследствие анизотропии тензора сверхтонкого взаимодействия спектр $T^\cdot$ в жидкой фазе характеризуется меньшим расщеплением (~ 0.7 мТ).³¹

Образование тетразолий-радикала, как следует из данных работ^{19, 28, 29} по импульсному радиолизу растворов солей тетразолия, происходит в двух процессах — быстром и сравнительно медленном. Например, в случае соли трифенилтетразолия (катиона ТФТ⁺) в изопропанолe такими реакциями могут быть



Константы скорости аналогичных реакций для солей тетразолия, измеренные методом импульсного радиолиза, представлены в табл. 3. Расчет по уравнению Дебая показал, что в случае НФТХ и НФТБ скорость реакций (1) контролируется диффузией, тогда как для ТФТХ она ниже диффузионного предела.

Формазан образуется в результате диспропорционирования $T^\cdot$



Таким образом, выход формазана (например, в изопропанолном растворе) должен быть равен

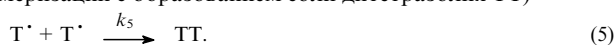
$$G(\Phi) = \frac{1}{2} \{ G(e_s^-) + G[(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{ОН}] \}. \quad (4)$$

Таблица 3. Константы скорости реакций (k , л·(моль·с)⁻¹) солей тетразолия и формаза, измеренные методом импульсного радиолиза.

Матрица	Соль тет-разолия	Реакция	k	Ссыл-ки	Матрица	Соль тет-разолия	Реакция	k	Ссыл-ки
Этанол	ТФТХ	$\text{ТФТ}^+ + e_s^-$	$4.1 \cdot 10^9$	29	Вода, pH				
	ТФТХ	$\text{ТФТ}^+ + \text{CH}_3\text{CHOH}$	$2.5 \cdot 10^8$	29	10	НТС	$\text{НТС}^{2+} + \text{COO}^-$	$6.4 \cdot 10^9$	33
Изопропанол	ТФТХ	$\text{ТФТ}^+ + e_s^-$	$2.1 \cdot 10^9$	28	7	ТФТХ	$\text{ТФТ}^+ + \text{O}_2$	$3.7 \cdot 10^7$	23
	ТФТХ	$\text{ТФТ}^+ + (\text{CH}_3)_2\text{COH}$	$3.1 \cdot 10^8$	28	7	НФТБ	$\text{НФТ}^+ + \text{O}_2$	$4.5 \cdot 10^7$	23
	НФТХ	$\text{НФТ}^+ + e_s^-$	$1.5 \cdot 10^{10}$	19	6.9	ТФТХ	$\text{ТФТ}^+ + \text{ТФТ}^+$	$2.0 \cdot 10^9$	32
	НФТХ	$\text{НФТ}^+ + (\text{CH}_3)_2\text{COH}$	$1.9 \cdot 10^9$	19			(см.с)		
	НФТБ	$\text{НФТ}^+ + e_s^-$	$1.4 \cdot 10^{10}$	19	Вода	ТФТХ	$\text{ТФТ}^+ + \text{ТФТ}^+$	$1.0 \cdot 10^9$	35
	НФТБ	$\text{НФТ}^+ + (\text{CH}_3)_2\text{COH}$	$1.7 \cdot 10^9$	19			(см.с)		
	Ф ^а	$\text{Ф} + e_s^-$	$3.3 \cdot 10^{10}$	27	Вода, pH 6.9	НФТХ	$\text{НФТ}^+ + \text{НФТ}^+$	$1.8 \cdot 10^9$	32
	Ф	$\text{Ф} + (\text{CH}_3)_2\text{COH}$	$1.7 \cdot 10^8$	27			(см.с)		
Вода, pH					2	ТФТХ	$\text{ТФТН}^{++} + \text{ТФТН}^{++}$	$5.3 \cdot 10^7$	32
6.9	ТФТХ	$\text{ТФТ}^+ + e_{\text{aq}}^-$	$1.1 \cdot 10^{10}$	32			(см.д)	(см.с)	
11.3	ТФТХ	$\text{ТФТ}^+ + e_{\text{aq}}^-$	$6.7 \cdot 10^9$	32	2	НФТХ	$\text{НФТН}^{++} + \text{НФТН}^{++}$	$2.8 \cdot 10^7$	32
6.9	НФТХ	$\text{НФТ}^+ + e_{\text{aq}}^-$	$1.1 \cdot 10^{10}$	32			(см.д)	(см.с)	
11.3	НФТХ	$\text{НФТ}^+ + e_{\text{aq}}^-$	$9.2 \cdot 10^9$	32	5.7	НТС	$\text{НТС}^{++} + \text{НТС}^{++}$	$3.8 \cdot 10^8$	33
2	ТФТХ	$\text{ТФТ}^+ + \text{H}^+$	$\sim 1.4 \cdot 10^{10}$	32	10	НТС	$\text{НТС}^{++} + \text{OH}^-$	$3.7 \cdot 10^9$	33
2	НФТХ	$\text{НФТ}^+ + \text{H}^+$	$5.7 \cdot 10^9$	32			+ $\text{НТС}^{++} + \text{OH}^-$		
6.9	ТФТХ	$\text{ТФТ}^+ + \text{OH}^+$	$7.1 \cdot 10^9$	32	Вода	НТС	$\text{НТС}^{++} +$	$4.9 \cdot 10^9$	33
6.9	НФТХ	$\text{НФТ}^+ + \text{OH}^+$	$1.0 \cdot 10^{10}$	32			+ $\text{НТС}^{++} + \text{OH}^-$		
7.07–11.1	НТС	$\text{НТС}^{2+} + \text{O}_2^-$	$5.9 \cdot 10^4$	33	Вода, pH 6.9	ТФТХ	$\text{ТФТОН}^{++} \rightarrow$	$1.2 \cdot 10^4$	32
			(см.б)	33			$\rightarrow$ Продукты	(см.с)	
10	ТФТХ	$\text{ТФТ}^+ + \text{COO}^-$	$1.1 \cdot 10^9$	21, 34			(см.с)		
10	НФТХ	$\text{НФТ}^+ + \text{COO}^-$	$5.0 \cdot 10^9$	21	6.9	НФТХ	$\text{НФТОН}^{++} \rightarrow$	$2.3 \cdot 10^3$	32
10	НФТБ	$\text{НФТ}^+ + \text{COO}^-$	$1.9 \cdot 10^9$	21			$\rightarrow$ Продукты	(см.с)	
							(см.с)		

^а Ф — 1,3,5-трифенилформаза. ^б Константа определена методом остановленной струи. ^с Приведено значение $2k$. ^д ТФТН^{++} и НФТН^{++} — Н-аддукты катионов соответствующих солей тетразолия. ^е ТФТОН^{++} и НФТОН^{++} — ОН-аддукты катионов соответствующих солей тетразолия. ^ф Размерность с⁻¹.

Поскольку $G[(\text{CH}_3)_2\dot{\text{COH}}]$ в изопропанол составляет ~ 5.5 молекула·(100 эВ)⁻¹ (см.²⁶), то теоретическая величина $G(\text{Ф})$ равна ~ 3.4 молекула·(100 эВ)⁻¹. Только для НФТБ и ДФТБ экспериментальные значения близки к этой величине (см. табл. 1). Для ТФТХ и НФТХ они заметно меньше. Это объясняется тем, что тетразолий-радикалы этих солей участвуют не только в реакции (3), но и в других реакциях, не приводящих к появлению формаза (например, в реакции димеризации с образованием соли дитетразолия ТТ)^{18,19}



По нашим оценкам,¹⁸ для изопропанольного раствора ТФТХ отношение k_3/k_5 составляет ~ 1.9 .

Соли тетразолия сравнительно легко димеризуются по 4,4'-дифенильному мостику.³⁶ Одним из таких димеров

является нитротетразолиевый синий. Дитетразолиевые соединения описаны в обзоре¹⁷.

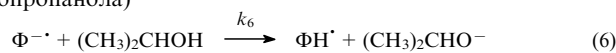
Тетразолий-радикалы в спиртах характеризуются интенсивным оптическим поглощением в видимой и ультрафиолетовой областях спектра (табл. 4). Эти радикалы сравнительно долгоживущие: их времена жизни порядка миллисекунд.

Восстановление формаза до гидразида (ГН) — также двухэлектронный процесс.²⁶ С помощью метода импульсного радиолиза установлено,²⁷ что сначала протекают реакции формаза с сольватированным электроном и спиртовым радикалом. Константы скорости этих реакций в изопропанол приведены в табл. 3. Постулировано,²⁷ что продуктом рассматриваемых реакций является анион-радикал формаза $\text{Ф}^{\cdot-}$. Он имеет интенсивную полосу оптического поглощения с максимумом при 700 нм (молярный коэффициент поглощения равен $3.8 \cdot 10^3$ м²·моль⁻¹). Время жизни

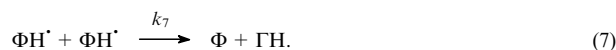
Таблица 4. Оптические характеристики промежуточных продуктов радиолиза растворов солей тетразолия.

Матрица	Соль тетразолия	Продукт	λ_{max} , нм	$\epsilon \cdot 10^{-2}$, м ² ·моль ⁻¹	Ссылки
Этанол	ТФТХ	ТФТ [·]	< 375, 400 (плечо)	—	29
Изопропанол	ТФТХ	ТФТ [·]	365, 400 (плечо)	10.7, 4.0	19, 28
	НФТХ	НФТ [·]	405, 620	9.9, 2.5	19
	НФТБ	НФТ [·]	370, 390 (плечо)	6.3, 2.5	19
Вода, pH 6.9, 11	ТФТХ	ТФТ [·]	370	7.1	32
Вода	ТФТХ	ТФТ [·]	360	—	35
Вода, pH 6.9, 11	НФТХ	НФТ [·]	415	7.6	32
5.7–11	НТС	НТС ⁺⁺	405	15	33
2, 6.9	ТФТХ	ТФТН ⁺⁺	380	4.6	32
2, 6.9	НФТХ	НФТН ⁺⁺	390	—	32
6.9	ТФТХ	ТФТОН ⁺⁺	365	4.0	32
Вода	ТФТХ	ТФТОН ⁺⁺	345	—	35
Вода, pH 6.9	НФТХ	НФТОН ⁺⁺	380	—	32

этой частицы сравнительно велико (более 1–2 мс). По аналогии с поведением других анион-радикалов в спиртовых растворах (см., например,³⁷) предположено, что $\Phi^{\cdot-}$ протонируется в соответствии с реакцией (реакция записана для изопропанола)



и ГН появляется при диспропорционировании $\Phi\text{H}^{\cdot}$



Следует отметить, что подобные реакции происходят при двухэлектронном восстановлении хинонов до гидрохинонов.³⁸

Очевидно, выход восстановления формазанов в изопропанол должен определяться уравнением

$$G(-\Phi) = \frac{1}{2} \{ G(\bar{e}_s) + G[(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}] \}. \quad (8)$$

Расчетное значение $G(-\Phi)$ составляет ~ 3.4 молекула $\cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$, что совпадает с экспериментальными значениями в случае 1,3,5-трифенилформазана²⁷ и 3-(*n*-нитрофенил)-1,5-дифенилформазана²⁰ (см. табл. 2). Однако для 2,5-дифенил-3-(1-нафтил)формазана²⁰ экспериментальный выход значительно меньше теоретического. Это, по-видимому, связано со сравнительно низкой константой скорости реакции данного формазана со спиртовым радикалом.

Обнаружено,¹⁸ что выход формазана при радиоллизе спиртовых растворов солей тетразолия уменьшается при сравнительно больших дозах. Менее всего этот эффект проявляется при облучении растворов ДФТБ в изопропанол.²⁰ Очевидно, снижение выхода обусловлено протеканием реакций Φ с e_s^- и $(\text{CH}_3)_2\text{C}^+\text{OH}$. Введение 2-изобутилантахинона в изопропанольный раствор ТФТХ в значительной степени «защищает» образовавшийся формазан от разложения.¹⁸ Зависимости концентрации образующегося формазана от дозы в изопропанольных растворах ТФТХ в отсутствие и в присутствии 2-изобутилантахинона представлены на рис. 1.

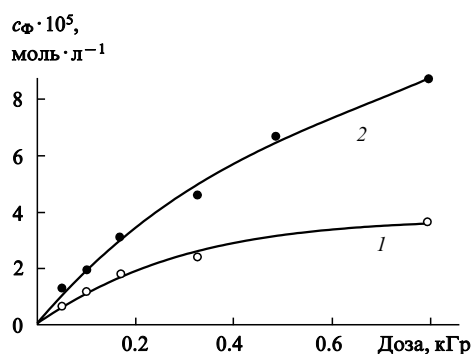


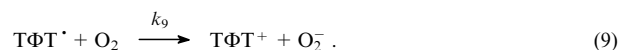
Рис. 1. Зависимость концентрации образующегося формазана от дозы в дезаэрированном $3 \cdot 10^{-3}$ М растворе ТФТХ в отсутствие (1) и в присутствии $5 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ 2-изобутилантахинона (2).

3. Радиоллиз аэрированных растворов

В аэрированных спиртовых растворах выход формазана существенно ниже, чем в дезаэрированных, или же формазан вообще не образуется. Последнее имеет место, например, при облучении изопропанольных $1 \cdot 10^{-3}$ М растворов ДФТБ, насыщенных воздухом, дозой 200–300 Гр.²⁰ По данным работы³⁹, в аэрированных $5 \cdot 10^{-3}$ и $4.5 \cdot 10^{-2}$ М растворах ТФТХ в этаноле $G(\Phi)$ соответственно равен 0.048 и 0.135 молекула $\cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$ (при дозе ~ 10 кГр). Обнаружено,²² что $G(\Phi)$ в аэрированном растворе ТФТХ в этилен-

гликоле при радиоллизе под действием рентгеновских лучей (максимальная энергия 60 кэВ) увеличивается с ростом концентрации и достигает 1.03 молекула $\cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$ в 0.1 М растворе при дозе 9.2 кГр.

Рассматриваемый эффект можно объяснить следующим образом. Вследствие высокой концентрации ТФТХ в спиртовом растворе тетразолий-радикалы образуются в результате, например, реакции (1), однако они в значительной степени превращаются обратно в ТФТ $^+$



Подобный эффект имеет место и в случае водных растворов солей тетразолия (см. ниже). Еще одна возможная дополнительная (правда, менее важная) причина — взаимодействие кислорода и спиртового радикала с образованием пероксидного радикала $\text{RCH}(\text{OH})\text{O}_2^{\cdot}$, медленно или вообще не реагирующего с ТФТХ.

В этиленгликолевом растворе $G(\Phi)$ близок к $0.5 G(e_s^-)$. По-видимому, вследствие высокой вязкости этого спирта реакция (9) в рассматриваемой системе имеет сравнительно низкую скорость, и образовавшиеся радикалы ТФТ $^{\cdot}$ преимущественно диспропорционируют. Спиртовые радикалы не участвуют в восстановлении ТФТХ, а реагируют с кислородом с образованием пероксидного радикала.

III. Водные и водно-спиртовые растворы

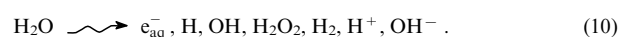
Радиоллиз водных и водно-спиртовых растворов солей тетразолия исследовался в работах^{20–24, 32, 35}. Показано, что главным процессом, как и в случае спиртовых растворов, является восстановление до формазанов.

1. Особенности радиолитического восстановления в дезаэрированных водных растворах

При облучении дезаэрированных водных растворов всех исследованных солей тетразолия образуется осадок, который после фильтрации и растворения в спирте, добавления к облученному раствору достаточного количества соответствующего органического растворителя или экстрагирования дает оптический спектр поглощения, характерный для формазана. В водно-спиртовых растворах при достаточно высокой концентрации спирта (например, в смеси вода – изопропанол при объемном отношении 1:1 (см.²⁴)) осадок не возникает, а наблюдается интенсивное красное окрашивание, обусловленное появлением формазана. Следует отметить, что в водных растворах концентрация формазана, образующегося при радиоллизе, вследствие выпадения его в осадок зависит от дозы γ -излучения только при больших ее значениях. В водно-спиртовых растворах эта зависимость выражена более резко.

Измеренные значения $G(\Phi)$ при радиоллизе дезаэрированных растворов ряда солей тетразолия приведены в табл. 1. Видно, что в отсутствие добавок $G(\Phi)$ возрастает от 0.4 до 1.4 молекула $\cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$ при увеличении рН раствора от 5.3 до 11.5. Однако в случае растворов НФТБ эта зависимость не наблюдается. При введении органических веществ (формиата, ЭДТА, изопропанола), а также в водно-изопропанольных смесях выход формазана увеличивается до 3.5 молекула $\cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$.

Радиоллиз воды описывается следующим общим выражением:²⁶



Очевидно, в радиолитических превращениях тетразолий-катионов могут принимать участие первые четыре продукта. Гидратированный электрон e_{aq}^- восстанавливает T^+ до тетразолий-радикалов $\text{T}^{\cdot}$; последние при диспропорционировании образуют формазан. Атомы водорода не участвуют в

восстановлении,³² а присоединяются к бензольному кольцу; при этом возникает Н-аддукт. Радикал $\text{OH}^\bullet$ при взаимодействии с T^+ образует ОН-аддукт. Пероксид водорода может окислять $\text{T}^\bullet$



При дальнейших превращениях Н- и ОН-аддуктов формазаны не образуются (см. ниже). Поэтому можно записать

$$G(\Phi) = \frac{1}{2} [G(e_{\text{aq}}^-) - G(\text{H}_2\text{O}_2)] . \quad (12)$$

При расчете по этой формуле $G(\Phi) = 1.1$ молекула $\cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$. Экспериментальные значения $G(\Phi)$ в щелочной среде (за исключением растворов ДФТБ) близки к этой величине. В случае растворов НФТБ измеренные выходы совпадают с рассчитанными по уравнению (12) в щелочной и в нейтральной средах.

В кислой, нейтральной и слабощелочной средах экспериментальные значения $G(\Phi)$ в растворах ТФТХ и НФТХ меньше теоретического. В качестве примера на рис. 2 приведена зависимость $G(\Phi)$ от значений рН дезаэрированного $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора ТФТХ.³⁴ При $\text{pH} < 4$ выход формазана близок к нулю, что связано с протеканием быстрой реакции²⁶



Атомы Н, взаимодействуя с T^+ , образуют Н-аддукты.

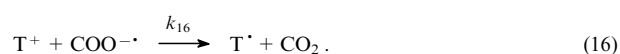
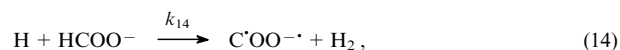
По-видимому, радикалы $\text{T}^\bullet$, образующиеся из ТФТХ и НФТХ, не только диспропорционируют, давая формазан, но и участвуют в процессах, не приводящих к появлению этого соединения (например, в реакции димеризации).^{32, 34} Для тетразолий-радикала из НФТБ димеризация не характерна (по-видимому, из-за стерических затруднений). В щелочной среде димеризация не протекает, вероятно, из-за того, что возникающий в результате взаимодействия $\text{T}^\bullet$ с OH^- продукт только диспропорционирует.³² Методом импульсного радиолиза обнаружено,³² что в растворах ТФТХ при $\text{pH} \geq 9$, когда наблюдается рост $G(\Phi)$ (см. рис. 2), $\text{T}^\bullet$ исчезает, но появляется новая короткоживущая частица.



Рис. 2. Зависимость $G(\Phi)$ в дезаэрированном $1 \cdot 10^{-3}$ М водном растворе ТФТХ от рН.

2. Радиолиз в присутствии органических веществ

В дезаэрированных щелочных водных растворах, содержащих органические вещества (формат, ЭДТА, спирт), и в водно-спиртовых растворах значения $G(\Phi)$ достигают 3.5 молекула $\cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$ (см. табл. 1). Очевидно,²¹ что атомы водорода и радикалы $\text{OH}^\bullet$ (и $\text{O}^{\bullet-}$) при достаточно высоких концентрациях органического вещества реагируют с ним, при этом образуются радикалы-восстановители, способные восстановить дополнительное количество T^+ до $\text{T}^\bullet$. Ниже приведены соответствующие реакции на примере HCOO^- .



Протекание реакции (16) подтверждается высокими значениями k_{16} , определенными методом импульсного радиолиза (см. табл. 3). Однако эти реакции не являются диффузионно-контролируемыми, поэтому значения k_{16} коррелируют с потенциалами первой волны восстановления исследованных солей тетразолия, измеренными полярографическим методом.²¹

Пероксид водорода взаимодействует с $\text{T}^\bullet$ (реакция (11)), возникающий при этом радикал $\text{OH}^\bullet$ участвует в реакции (16). В результате появляется анион-радикал $\text{COO}^{\bullet-}$, который затем восстанавливает T^+ . Таким образом, выход образования Φ должен быть равен

$$G(\Phi) = \frac{1}{2} [G(e_{\text{aq}}^-) + G(\text{H}) + G(\text{OH})] . \quad (17)$$

Расчет по этой формуле с использованием выходов продуктов радиолиза воды, приведенных в книге²⁶, дает $G(\Phi) = 3.2$ молекула $\cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$. Экспериментальные значения $G(\Phi)$ (см. табл. 1) близки к этой величине.

3. Механизм радиолитического восстановления.

Промежуточные продукты

Свойства тетразолий-радикалов $\text{T}^\bullet$, а также Н- и ОН-аддуктов солей тетразолия в водных растворах исследованы с помощью метода импульсного радиолиза.^{21, 23, 32, 35} Оптические характеристики $\text{T}^\bullet$ (см. табл. 4) измерены в дезаэрированных нейтральных и щелочных водных растворах ТФТХ и НФТХ, содержащих *трет*-бутиловый спирт.³² В этих растворах радикалы $\text{OH}^\bullet$ реагируют со спиртом

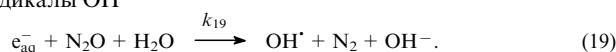


Возникший *трет*-бутанольный радикал инертен по отношению к солям тетразолия. *трет*-Бутанол также может взаимодействовать с водородом, однако константа скорости соответствующей реакции сравнительно низкая ($1.2 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$).⁴⁰ В условиях, использованных в работе³², было возможно образование в незначительном количестве Н-аддукта. В этих растворах в результате взаимодействия T^+ с e_{aq}^- образуется преимущественно $\text{T}^\bullet$. Оптические характеристики $\text{T}^\bullet$ были получены после внесения поправки на поглощение Н-аддукта.

Для определения оптических характеристик Н-аддуктов $\text{TH}^{+\bullet}$ (см. табл. 4) использовались дезаэрированные кислые (рН 2) растворы ТФТХ и НФТХ, содержащие *трет*-бутанол.³² В указанных растворах гидратированные электроны реагируют с H^+ (13), давая атомы водорода, а радикалы $\text{OH}^\bullet$ взаимодействуют со спиртом (реакция (18)), давая радикал $\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{COH}$, который инертен по отношению к солям тетразолия. Последующие превращения приводят только к Н-аддуктам, в которых водород присоединен к бензольному кольцу молекулы. Этот вывод основан на следующем наблюдении.³² В молекуле соли тетразолия имеются два типа центров, реакционноспособных относительно атомов Н: тетразолийный гетероцикл и бензольные кольца. Если бы водород присоединился к тетразолийному кольцу, то имело бы место восстановление соли тетразолия; однако это не наблюдается в эксперименте. В достаточно кислой среде формазан не образуется (см. рис. 2).

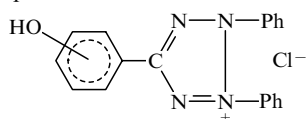
Спектры ОН-аддуктов солей тетразолия были зарегистрированы в дезаэрированных нейтральных водных растворах ТФТХ и НФТХ, насыщенных гемеоксидом азота.^{32, 35} В

водных растворах при взаимодействии e_{aq}^- с N_2O образуются радикалы $OH^\bullet$



При облучении раствора появляется ОН-аддукт и в существенно меньшей степени — Н-аддукт. Оптические характеристики ОН-аддуктов, приведенные в табл. 4, были определены после внесения поправки на поглощение Н-аддуктов. Константы скорости реакций радикалов $OH^\bullet$ с солями тетразолия по порядку величины близки к константам взаимодействия $OH^\bullet$ с производными бензола,⁴⁰ что подтверждает предположение о присоединении $OH^\bullet$ к бензольному кольцу молекулы соли.

В работе⁴¹ проведен квантово-механический расчет структуры ОН-аддукта ТФТХ. Показано, что наиболее вероятно, радикал $OH^\bullet$ присоединяется к бензольному кольцу молекулы ТФТХ, соединенному с атомом углерода гетероцикла.



В растворах, насыщенных гемиексомидом азота, формазан не образуется,³² т.е. ОН- и Н-аддукты не являются его предшественниками. Стабильные продукты, возникающие в таких растворах, растворяются в воде и поглощают свет в ультрафиолетовой части спектра (максимумы полос находятся при 300 и ~320 нм для растворов ТФТХ и НФТХ соответственно).³²

Тетразолий-радикалы и Н-аддукты исчезают в реакциях второго порядка (см. табл. 3). Выше отмечалось, что в водных растворах, как и в спиртах, исчезновение радикалов $T^\bullet$ происходит не только в результате диспропорционирования, но и в димеризации.

Для нейтральных водных растворов ТФТХ и НФТХ отношения констант скорости диспропорционирования и димеризации равны 0.5 и 1 соответственно (эти значения заметно меньше, чем для изопропанольных растворов ТФТХ, для которых данное отношение, как уже отмечалось, составляет ~1.9).²¹ Это отношение зависит от рН: в щелочных растворах оно больше, чем в нейтральных. Возможная причина такой зависимости — изменение структуры тетразолий-радикала в щелочной среде, что приводит к уменьшению вероятности димеризации из-за стерических затруднений. При достаточно высоких значениях рН димеризация вообще не протекает.

Исчезновение ОН-аддуктов происходит в реакциях первого порядка³² (см. табл. 3). Возможно, что этот процесс представляет собой внутримолекулярную перегруппировку ОН-аддуктов или их распад с отщеплением молекулы воды. Аналогичное явление наблюдается в случае ОН-аддуктов фенола, анилина и толуола.²⁶

4. Радиолит азириванных растворов

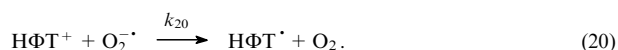
В растворах ТФТХ и НФТБ, насыщенных воздухом, значения $G(\Phi)$ существенно меньше, чем в дезазириванных растворах (табл. 5). Низкий выход формазана (~0.16 молекула · (100 эВ)⁻¹) определен⁴² и при радиолите азириванного 2%-ного водного геля агар-агара, содержащего 0.09 моль · л⁻¹ ТФТХ, под действием рентгеновского излучения (максимальная энергия 60 кэВ).

Однако в случае водных растворов НФТХ в значениях $G(\Phi)$ различие отсутствует (см. табл. 5). Это обусловлено тем, что тетразолий-радикал $TFT^\bullet$, образующийся из ТФТХ, как и в спиртовых растворах, способен реагировать с кислородом, давая исходную молекулу TFT^+ (см. реакцию (9)), и наоборот, НФТХ может восстанавливаться анион-радикалом $O_2^{\bullet -}$ (см.²⁴)

Таблица 5. Значения выхода формазанов ($G(\Phi)$, молекула · (100 эВ)⁻¹) при γ -радиолите дезазириванных и азириванных водных и водно-изопропанольных (1 : 1 по объему) растворов солей тетразолия при различных рН.^{23,24}

Соль тетразолия	Концентрация, моль · л ⁻¹	Наличие спирта	Газ, насыщающий раствор	рН	$G(\Phi)$
ТФТХ	$8 \cdot 10^{-4}$	Да	Аргон	11.0	3.1
	$8 \cdot 10^{-4}$	»	Воздух	11.0	0.14
	$1 \cdot 10^{-3}$	Нет	Аргон	6.9	0.45
	$1 \cdot 10^{-3}$	»	Воздух	10.3	1.2
	$1 \cdot 10^{-1}$ (см. ^а)	»	»	7.0–7.5	0.22
НФТХ	$1 \cdot 10^{-3}$	»	Аргон	6.9	0.6
	$1 \cdot 10^{-3}$	»	Воздух	6.9	0.45
	$1 \cdot 10^{-3}$	»	Аргон	11.3	1.3
	$1 \cdot 10^{-3}$	»	Воздух	11.3	1.5
	$4 \cdot 10^{-3}$	Да	»	10.5	4.9
НФТБ	$1 \cdot 10^{-2}$	»	»	10.5	5.3
	$5 \cdot 10^{-4}$	Нет	»	6.9	0.3
	$5 \cdot 10^{-4}$	»	Аргон	6.9	1.2

^а Радиолит под действием рентгеновского излучения (максимальная энергия 60 кэВ). Раствор содержал буфер из триэтанолamina и HCl.²²



Поэтому в водных и спиртовых растворах НФТХ при достаточно больших концентрациях соли тетразолия кислород воздуха практически не оказывает влияния на выход образования формазана. В водно-спиртовых растворах необходима высокая концентрация НФТХ для того, чтобы радикалы $R\dot{C}HON$ прореагировали с ним, поскольку в противном случае часть спиртовых радикалов взаимодействует с кислородом с образованием пероксидных радикалов $RCH(OH)O_2^\bullet$, которые, по-видимому, не способны восстанавливать НФТХ.²⁴

Выводы о причинах низких выходов формазана в азириванных растворах ТФТХ и НФТБ подтверждены результатами исследования с помощью метода импульсного радиолит.²³ Обнаружено, что тетразолий-радикал $T^\bullet$, образовавшийся в этих растворах в присутствии *трет*-бутанола, исчезает существенно быстрее, чем в дезазириванных растворах. Измерением кинетики исчезновения $T^\bullet$ в присутствии кислорода были найдены величины k_9 (см. табл. 3).

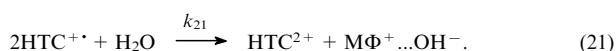
Направление переноса электрона в реакциях, скорость которых не контролируется диффузией, определяется, например, сродством к электрону реагентов. Очевидно, сродство к электрону молекулы кислорода должно быть больше, чем молекул ТФТХ и НФТБ, но меньше, чем молекул НФТХ.²³ Это подтверждается результатами определения потенциалов полуовин восстановления солей тетразолия полярографическим методом.²¹ Значения потенциалов одноэлектронного восстановления солей тетразолия и двухэлектронного восстановления кислорода составляют -0.40, -0.30, -0.17 и -0.30 В для ТФТХ, НФТБ, НФТХ и O_2 соответственно.^{21,23}

Значения $G(\Phi)$ при больших концентрациях НФТХ превышают теоретическую величину (см. табл. 5), рассчитанную по уравнению (17) с использованием выходов продуктов радиолит. Не исключено, что в данной системе вследствие сравнительно высоких концентраций сопряженных акцепторов (с одной стороны, спирта, а с другой, — НФТХ и кислорода) реакции в шпорах в значительной степени подавлены, а это приводит к увеличению выходов первичных продуктов радиолит, ответственных за появление формазана.

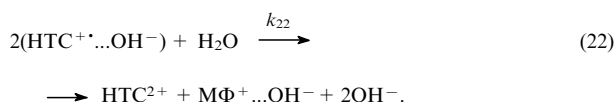
5. Радиолитическое восстановление нитротетразолиевого синего

Интересные результаты получены при исследовании механизма восстановления нитротетразолиевого синего в водном растворе методом импульсного радиолиза.^{10,33} Восстановление двухзарядного катиона НТС^{2+} этого вещества до соответствующего диформаза является четырехэлектронным процессом. Сначала образуется монотетразолий-радикал НТС^{+} , затем моноформаза МФ^+ , после чего появляется радикал моноформаза $\text{МФ}^\cdot$ и, наконец, диформаза ДФ .

В работе³³ были подобраны условия, при которых в результате облучения водного раствора НТС^{2+} , содержащего формиат, импульсом электронов образуется НТС^{+} . Измерена константа скорости восстановления НТС^{2+} анион-радикалом $\text{СОО}^{\cdot-}$ (см. табл. 3). При исследовании кинетики исчезновения НТС^{+} показано, что константа скорости этого процесса сильно зависит от pH. В нейтральной среде постулировано протекание реакции

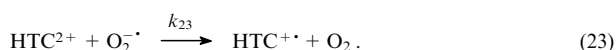


В щелочной среде образуется гидроксипроизводное $\text{НТС}^{+} \dots \text{ОН}^-$, которое исчезает быстрее, чем НТС^{+} . Соответствующая реакция записывается следующим образом:



Найденные значения k_{21} и k_{22} приведены в табл. 3. Более быстрое протекание реакции (22), очевидно, обусловлено экранированием положительного заряда НТС^{+} гидроксильным ионом. Димеризация НТС^{+} не наблюдается, по-видимому, из-за стерических затруднений.

Методом остановленной струи измерена кинетика реакции³³



Значение k_{23} представлено в табл. 3. Отмечено, что обратная реакция в экспериментальных условиях не имеет места. Сделано заключение, что нитротетразолиевый синий может использоваться только для качественного, но не количественного определения анион-радикала $\text{O}_2^{\cdot-}$. Следует также подчеркнуть, что H_2O не реагирует с НТС^{2+} .

IV. Твердые матрицы

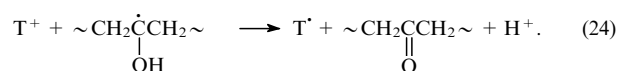
Полимерные пленки с введенными в них солями тетразолия (главным образом ТФТХ) исследовались преимущественно в применении к дозиметрии ионизирующих излучений (см. выше). В работе²⁵ подробно изучены особенности радиолитических превращений ТФТХ и НФТХ в пленках из поливинилового спирта.

В статьях^{25, 43–49} приведены результаты исследования парамагнитных частиц в пленках из поливинилового спирта, облученных в различных условиях. Выход этих частиц равен ~ 4 молекула $\cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$. При 77 К в спектре ЭПР облученной пленки проявляются три парамагнитные частицы: захваченный электрон, радикалы $\sim \text{CH}_2\text{C}^\cdot(\text{ОН})\text{CH}_2\sim$ и $\sim \text{CH}_2\text{CH}[\text{OC}^\cdot(\text{CH}_3)\text{O}^-\text{Н}^+]\text{CH}_2\sim$. При комнатной температуре обнаруживается только первый радикал.

Все указанные парамагнитные частицы обладают восстановительной способностью. При достаточно высоких температурах, когда частицы становятся подвижными, возможно их взаимодействие с ТФТХ и НФТХ и образование формаза. Эксперимент подтверждает этот вывод. В табл. 1 приведены значения $G(\Phi)$ при комнатной температуре для пленок, содержащих различные количества этих солей.²⁵

Отметим, что зависимости концентрации формаза от дозы линейны до величины 25 кГр.

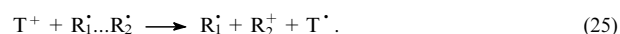
Очевидно, что и в пленках образование формаза — двухэлектронный процесс, причем восстановление T^+ происходит в реакциях с подвижными электронами и указанными выше радикалами. Например, возможна реакция²⁵



Тогда $G(\Phi)$ должен быть равен $0.5G(\text{радикал})^\dagger$ т.е. ~ 2 молекула $\cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$. Однако только в пленке, содержащей $7.1 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot \text{л}^{-1}$ ТФТХ, $G(\Phi) < 0.5G(\text{радикал})$; во всех остальных случаях $G(\Phi)$ превышает $0.5G(\text{радикал})$ (см. табл. 1), причем для высоких концентраций НФТХ превышает $0.5G(\text{радикал})$ более чем в 2 раза. Можно заключить, что $G(\Phi)$ определяется как расстоянием между молекулами соли тетразолия, так и электроноакцепторными свойствами последней.²⁵

Аналогичное явление имеет место в пленках из поливинилового спирта, содержащих метилвиологен МВ^{2+} (см.^{47, 48}). При облучении этих пленок бесцветный дикатион МВ^{2+} восстанавливается в одноэлектронном процессе до МВ^{+} , окрашенного в интенсивный синий цвет. По данным разных измерений,^{44, 45} значения $G(\text{МВ}^{+})$ колеблются от 8.1 до 9.8 молекула $\cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$. Эти значения существенно выше, чем $G(\text{радикал})$.

Постулировано,²⁵ что выполнение условия $G(\Phi) > 0.5$ обусловлено реакциями T^+ с радикальными парами $\text{R}_1^\cdot \dots \text{R}_2^\cdot$, образование которых наблюдается в ряде полимеров, в том числе и в пленках из поливинилового спирта (см., например,⁵⁰)



В отсутствие соли тетразолия происходит рекомбинация пары. Зафиксировано²⁵ наличие неразрешенного сигнала ЭПР в пленке поливинилового спирта с g -фактором 4, принадлежащего паре; его интенсивность на 4 порядка величины меньше, чем интенсивность сигнала с g -фактором 2. Другая возможная причина — передача энергии возбуждения по цепочке полимерных связей к молекуле соли тетразолия.

Таким образом, в твердой матрице полимерного спирта, как и в водных и водно-спиртовых растворах, происходит восстановление солей тетразолия до формаза электронов и «спиртовыми» радикалами.

V. Применение солей тетразолия в дозиметрии ионизирующих излучений

Свойство бесцветных или желтоватых жидких или твердых растворов солей тетразолия окрашиваться в розовый, красный или оранжево-красный цвет в результате радиолитического восстановления до формаза рекомендуется использовать в дозиметрии ионизирующих излучений.

1. Спиртовые, водные и водно-спиртовые растворы

Еще в конце 1940-х годов было обнаружено,¹² что водные растворы и желатиновые эмульсии ТФТХ окрашиваются в красный цвет под действием УФ-света ($\lambda < 365 \text{ нм}$), α -частиц и рентгеновских лучей. Найдено, что интенсивность окраски не зависит от pH в области 5.5–6.6.

В ряде работ (см., например,^{22, 42, 51–53}) предложено использовать водные гели, содержащие ТФТХ, в радиологии и радиобиологии для получения пространственных (трехмерных) изображений дозового распределения при действии рентгеновского излучения. Например, в статье⁵² описано применение водного геля агар-агара (2%), содержащего

[†] $G(\text{радикал})$ включает выходы как электронов, так и радикалов.

0.05% ТФТХ, для моделирования пространственного дозового распределения при обработке рентгеновским излучением (максимальная энергия 60 кэВ, доза ~ 15 кГр) рыбных и мясных продуктов. В работе⁴² отмечено, что подобные гели пригодны для измерения пространственного дозового распределения рентгеновского и электронного излучений. Показано также, что зависимость концентрации образующегося формазана от дозы является линейной до 0.12 МГр.

Влияние различных параметров (природы буферного раствора, концентрации ТФТХ, наличия кислорода в растворе, мощности дозы) на выход формазана подробно изучено в работе²². Осадок формазана, образовавшегося под действием рентгеновского излучения с максимальной энергией 60 кэВ, растворяли в органическом растворителе (например, тетрагидрофуране), добавленном в облученный раствор. Обнаружено, что в аэрированных растворах $G(\Phi)$ не зависит от pH раствора в интервале 5–8. При больших значениях pH выход повышается, при меньших — снижается, достигая 0 при pH 1.5. Если концентрация ТФТХ увеличивается, то $G(\Phi)$ сначала увеличивается, а затем в области концентраций от $3 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-1}$ моль $\cdot$ л⁻¹ остается постоянным. В деаэрированных растворах $G(\Phi)$ в ~ 2 раза выше, чем в аэрированных. В системах, насыщенных кислородом, $G(\Phi)$ в 2.7 раза ниже, чем в аэрированных растворах. Добавка пероксида водорода приводит к уменьшению $G(\Phi)$. Рекомендовано использовать аэрированные $2 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}$ М водные растворы ТФТХ, содержащие буфер из триэтанолamina и HCl, для измерения поглощенных доз рентгеновского излучения в диапазоне от 0.18 кГр до 0.18 МГр. Обращено внимание на необходимость хранения дозиметрического раствора в темноте.

Возможность применения аэрированных этанольных растворов ТФТХ для определения поглощенных доз γ -излучения изучена в работе³⁷. Использовался этанольный раствор с добавками 5% метанола и 5% изопропанола. Найдено, что $4.5 \cdot 10^{-2}$ М раствор ТФТХ пригоден для измерения доз в диапазоне 1–16 кГр. При меньших концентрациях ТФТХ верхний предел определяемой дозы ниже (при больших дозах вследствие разложения образующегося формазана зависимость его концентрации от дозы становится нелинейной).

На рис. 3 представлены зависимости оптического поглощения аэрированных растворов ТФТХ от дозы. Как видно, выход формазана снижается при уменьшении концентрации ТФТХ; в $5 \cdot 10^{-3}$ М растворе он в ~ 2.3 раза меньше, чем в $4.5 \cdot 10^{-2}$ М растворе. Значения выхода зависят от температуры. Температурный коэффициент в интервале 0–30°C равен примерно +0.8% на 1°C, но в области температур 30–60°C он существенно больше. Необлученный и облученный растворы стабильны при хранении в темноте в запаян-

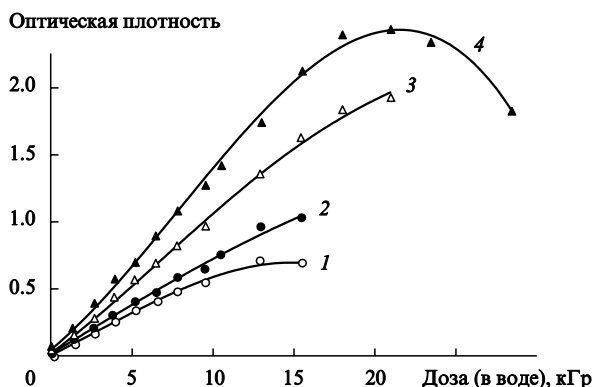


Рис. 3. Зависимость оптической плотности ($\lambda = 480$ нм) аэрированных $5 \cdot 10^{-3}$ (1), $1 \cdot 10^{-2}$ (2), $1.8 \cdot 10^{-2}$ (3) и $4.5 \cdot 10^{-2}$ М (4) этанольных растворов ТФТХ от дозы (длина оптического слоя 0.1 см).

ных ампулах по крайней мере в течение 5 дней. Однако облучение дневным и особенно ярким солнечным светом приводит к медленному образованию формазана в результате фотоллиза. Если раствор насыщен кислородом, то верхний предел определения дозы увеличивается до 36 кГр. Деаэрированный раствор более «чувствителен», но верхний предел снижается до ~ 3 кГр. Оптические характеристики 1,3,5-трифенилформазана, а также других формазанов приведены в табл. 6.

Образование формазана в растворах ТФТХ ингибируется кислородом. На рис. 4 представлены зависимости концентрации образующегося формазана в аэрированных $1 \cdot 10^{-3}$ М водных растворах ТФТХ при двух различных значениях pH от дозы γ -излучения.²⁴ Видно, что при малых дозах формазан почти не образуется. При дозах более 0.8 кГр, когда кислород в растворах почти полностью расходуется, выход формазана существенно увеличивается.

Аналогичное явление наблюдается и в случае аэрированных водно-спиртовых растворов тетразолиевого синего. Эти свойства были использованы для разработки порогового химического дозиметра.⁵⁴ Пороговая доза определяется по резкому возрастанию оптического поглощения раствора в максимуме полосы формазана. Величина этой дозы изменяется за счет варьирования концентрации этилового спирта в растворе (в этиловом спирте растворимость воздуха примерно на порядок выше, чем в воде) или соли тетразолия. Пороговые дозы, измеряемые с помощью аэрированных водно-этанольных растворов ТФТХ или ТС, составляют 1.6–3.4 кГр.

Таблица 6. Оптические характеристики формазанов.

Формазан	Матрица	λ_{max} , нм	$\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^{-3}$, м ² · моль ⁻¹	Ссылки
1,3,5-Трифенилформазан	Этанол ^a	480	1.5	39
	Изопропанол	485	1.6	18
	Ацетон	480	—	42
	Водно-изопропанольная смесь (1 : 1 по объему)	485	1.6	21, 24
	Водный 2%-ный гель агар-агара	515, 565	—	42
	Поливинилловый спирт	500	0.92	25
	То же	493, 540 (плечо) ^b	—	35
1-(<i>n</i> -Нитрофенил)-3,5-дифенилформазан	»	490	—	55
	Поливинилпирролидон	550 ^c	—	56
1-(<i>n</i> -Нитрофенил)-3,5-дифенилформазан	Водно-изопропанольная смесь (1 : 1 по объему)	475–480	1.9	21, 24
1,5-Дифенил-3-(<i>n</i> -нитрофенил)формазан	Поливинилпирролидон	500	0.80	25
Моноформазан из НТС	Водно-изопропанольная смесь (1 : 1 по объему)	480	1.2	21
	Вода, pH 5.7–6.7	530	1.28	33
Моноформазан из ТС	Вода, pH 9.5–11.0	530	2.54	33
	Водный раствор этанола	560	—	54
	Поливинилловый спирт	540	—	54

^a Этанол содержал 5% метанола и 5% изопропанола.

^b По-видимому, плечо при 540 нм принадлежит соли дитетразолия.

^c Не исключено, что полоса 550 нм принадлежит соли дитетразолия.

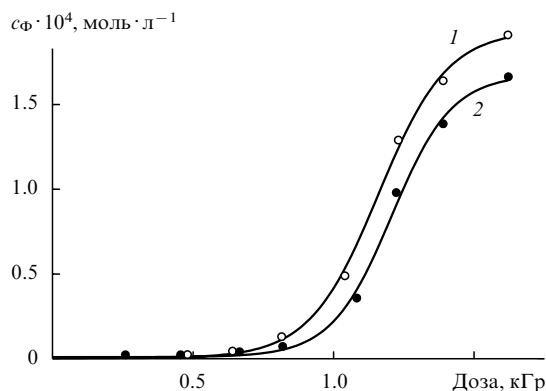


Рис. 4. Зависимость концентрации формазана в аэрированном $1 \cdot 10^{-3}$ М водном растворе ТФТХ при pH 10.3 (1) и 8.5 (2) от поглощенной дозы.

Из сказанного выше следует, что аэрированные водные и спиртовые растворы ТФТХ вследствие «ингибирующего» эффекта кислорода могут применяться только для определения сравнительно больших доз. В работе²⁴ отмечается, что в водных растворах НФТХ этот эффект отсутствует (см. табл. 5). Аэрированный $(0.4-1) \cdot 10^{-2}$ М раствор НФТХ в водно-изопропанольной смеси (1:1 по объему), содержащий 0.2 моль · л⁻¹ формиата (pH 9.5–11), может быть использован для определения поглощенных доз γ -излучения в диапазоне 5–50 Гр (рис. 5). Формиат вводится в систему для устранения небольшого «индукционного периода». Чувствительность спектрофотометрического метода анализа формазана при использовании системы, содержащей $5 \cdot 10^{-3}$ М раствор НФТХ, составляет $6 \cdot 10^{-3}$ Гр⁻¹ · см⁻¹. Если концентрация НФТХ равна $1 \cdot 10^{-2}$ моль · л⁻¹, чувствительность увеличивается до $1 \cdot 10^{-2}$ Гр⁻¹ · см⁻¹, а порог измерения дозы снижается до 1 Гр.

Оптическое поглощение облученных растворов в течение суток изменяется не более чем на 3%. Растворы чувствительны к действию света, поэтому они должны храниться в темноте. Показания дозиметра имеют положительный температурный эффект, однако, если измерения проводятся при $20 \pm 5^\circ\text{C}$, то этим эффектом можно пренебречь.

Сходные результаты получены с аэрированными слабощелочными (pH 8.5–9) водно-спиртовыми (1:1 по объему) растворами НТС ($1.5 \cdot 10^{-4}$ – $4.5 \cdot 10^{-3}$ М).⁵⁴ Использовались водные растворы этанола и изопропанола. Диапазон определяемых доз — от 5 до 150 кГр.

2. Полимерные пленки

В литературе описаны дозиметрические системы на основе солей тетразолия в полимерных пленках. Фирма «Kodak Pathé» (Франция) разработала дозиметрическую пленку из желатина, содержащую ТФТХ, для измерения доз порядка десятков килогрей.⁵⁷ Детали применения этих пленок в дозиметрии ионизирующего излучения описаны в статьях^{55, 58, 59}.

Для дозиметрии предлагали и другие полимерные пленки, содержащие ТФТХ. Среди них пленки из поливинилацетата,³⁷ поливинилпирролидона⁵⁶ и поливинилового спирта.^{25, 35, 54, 60}

Наиболее подробно исследованы пленки из поливинилового спирта. Такие пленки могут применяться для определения поглощенных доз в диапазоне от 0.5 до нескольких десятков килогрей.²⁵ В работе³⁵ приведен иной диапазон измеряемых доз — от 1 до 100 кГр. Для пленок, содержащих НФТХ, нижний предел определения поглощенных доз составляет 0.1 кГр.²⁵ У пленок с добавкой ТФТХ отсутствует зависимость показаний от мощности дозы в области

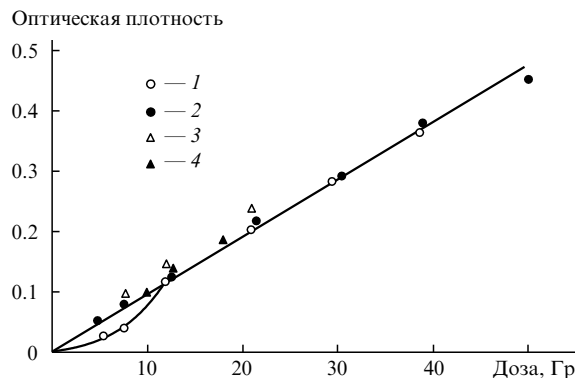


Рис. 5. Зависимость оптической плотности ($\lambda = 475$ нм) аэрированных водно-спиртовых (1:1 по объему) растворов НФТХ от дозы γ -излучения.

1 — водно-изопропанольный $4 \cdot 10^{-3}$ М раствор, pH 10.5; 2 — тот же раствор, содержащий 0.2 моль · л⁻¹ формиата; 3 — водно-изопропанольный $1 \cdot 10^{-3}$ М раствор, содержащий 0.2 моль · л⁻¹ формиата, pH 10.5; 4 — водно-этанольный $4 \cdot 10^{-3}$ М раствор, содержащий 0.2 моль · л⁻¹ формиата, pH 9.5 (длина оптического слоя 1 см).

по крайней мере от 0.96 до $3.2 \cdot 10^7$ Гр · с⁻¹ (см.^{35, 64}). Оптическое поглощение облученных пленок, содержащих ТФТХ или НФТХ, изменяется не более чем на 14% в течение 27 дней.⁵⁴ Однако показания в какой-то мере зависят от температуры. Температурный коэффициент показаний для пленок из поливинилового спирта с добавкой ТФТХ равен $\sim +0.46\%$ на 1°C .³⁵ Им можно пренебречь, если измерения проводятся при $20 \pm 5^\circ\text{C}$. Главный недостаток пленок, содержащих монотетразолиевую соль, — их чувствительность к действию света. Поэтому пленки должны храниться в темноте. Этот недостаток в значительной степени устраняется, если в качестве радиоохромной добавки использовать ТС.⁵⁴ Оптическое поглощение таких пленок практически не изменяется в течение 14 дней при хранении в обычных условиях. Прозрачные и матовые пленки, содержащие ТС, в течение длительного времени применяли в качестве дозовых индикаторов при радиационной стерилизации медицинских изделий.⁶⁰ Использование матовых пленок связано с необходимостью более четкого разграничения окраски необлученных и облученных индикаторов.

По мнению авторов работы³⁵, пленки из поливинилацетата, содержащие ТФТХ, могут служить для определения доз в области от 5 до 50 кГр. Кроме того, они могут быть использованы для получения радиографических изображений. В работе⁵⁶ предполагается, что поливинилпирролидоновые пленки с ТФТХ могут найти применение для определения доз до 40 кГр, а НТС можно использовать как радиоохромную добавку в полимерные матрицы.

VI. Заключение

На основе проведенного обсуждения можно сделать следующие выводы.

1. Применение радиационно-химических методов (в первую очередь импульсного радиолитического) позволило изучить кинетику процесса восстановления солей тетразолия до формазанов в водных, спиртовых растворах и твердых матрицах, а также выявить природу промежуточных продуктов.

2. Изучение радиолитических превращений солей тетразолия позволило уточнить ряд закономерностей действия ионизирующих излучений на жидкие спирты и пленки из поливинилового спирта (в частности, уточнена природа свободных радикалов в облученном поливинилово-м спирте и подтверждена гипотеза о возможном участии радикальных пар в радиационно-химических реакциях с добавками, присутствующими в этом полимере).

3. Исследования радиолитических превращений солей тетразолия помогли найти области применения некоторых из этих соединений в химии и биохимии.

4. Весьма важной с практической точки зрения явилась разработка дозиметрических систем на основе солей тетразолия для измерения различных диапазонов поглощенных доз и их пространственного распределения в облучаемых объектах.

Основной недостаток — низкая светостойкость, — препятствующий их широкому применению, в значительной степени устраняется при использовании пленок из поливинилового спирта с тетразолиевым синим в качестве радиоохромной добавки.

Литература

1. H.von Pechmann, P.Runge. *Berichte*, **27**, 2920 (1894)
2. G.Lakon. *Ber. Deut. Botan. Ges.*, **60**, 299 (1943)
3. H.J.Cottrell. *Nature (London)*, **159**, 748 (1947)
4. A.M.Mattson, C.O.Jensen, R.A.Dutcher. *Science*, **106**, 194 (1947)
5. T.D.Waugh. *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 314 (1948)
6. F.H.Straus, N.D.Cheronis, E.Straus. *Science*, **108**, 113 (1948)
7. E.Farber, E.Bueding. *J. Histochem. Cytochem.*, **4**, 357 (1956)
8. F.P.Altman. *Prog. Histochem. Cytochem.*, **9**, 51 (1976)
9. D.Amano, Y.Kagosaki, T.Usui, S.Yamamoto, O.Hayaishi. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **66**, 272 (1975)
10. B.H.J.Bielski, H.W.Richter. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3019 (1977)
11. C.Auclair, M.Torres, J.Hakim. *FEBS Lett.*, **89**, 26 (1978)
12. Z.S.Gierlach, A.T.Krebs. *Am. J. Roentgenol. Radium Therapy*, **62**, 559 (1949)
13. A.W.Nineham. *Chem. Rev.*, **55**, 355 (1955)
14. O.W.Maender, G.A.Russell. *J. Org. Chem.*, **31**, 442 (1966)
15. F.A.Neugebauer, G.A.Russell. *J. Org. Chem.*, **33**, 2744 (1968)
16. И.С.Трубинов. *Журн. орг. химии*, **12**, 1373 (1976)
17. G.G.Glenner. In *H.J.Coon's Biological Stains. Ch. 9*. (Ed. R.D.Lillie). Sigma Chemical, St.Louis, 1990
18. З.К.Криминская, К.М.Дюмаев, Г.В.Фомин, А.К.Пикаев. *Химия высоких энергий*, **17**, 304 (1983)
19. З.К.Криминская, Н.П.Макшанова, К.М.Дюмаев, А.К.Пикаев. *Химия высоких энергий*, **21**, 501 (1987)
20. З.К.Криминская. *Химия высоких энергий*, **30**, 391 (1996)
21. З.К.Криминская, А.А.Конярев, К.М.Дюмаев, Б.В.Толкачев, А.К.Пикаев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1746 (1988)
22. E.Winter. *Z. Phys. Chem.*, **40**, 109 (1964)
23. З.К.Криминская, А.А.Конярев, К.М.Дюмаев, А.К.Пикаев. *Химия высоких энергий*, **23**, 467 (1989)
24. А.К.Пикаев, З.К.Криминская. *Mendeleev Commun.*, 200 (1995)
25. З.К.Криминская, С.Ф.Гинзбург, А.А.Молин. *Химия высоких энергий*, **25**, 335 (1991)
26. А.К.Пикаев. *Современная радиационная химия. Радиолит газовой и жидкой фазы*. Наука, Москва, 1986
27. З.К.Криминская, К.М.Дюмаев, А.К.Пикаев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 48 (1985)
28. З.К.Криминская, К.М.Дюмаев, Л.С.Выщипанова, Ю.В.Иванов, А.К.Пикаев. *Химия высоких энергий*, **18**, 40 (1984)
29. З.К.Криминская, К.М.Дюмаев, А.К.Пикаев. *Химия высоких энергий*, **22**, 276 (1988)
30. З.К.Криминская, А.Г.Котов, Ю.В.Иванов, Н.П.Конькова, Б.В.Толкачев. *Химия высоких энергий*, **21**, 316 (1987)
31. З.К.Криминская, А.Г.Котов, Н.П.Конькова, Ю.В.Иванов. *Химия высоких энергий*, **25**, 144 (1991)
32. З.К.Криминская, К.М.Дюмаев, Л.С.Выщипанова, Ю.В.Иванов, А.К.Пикаев. *Химия высоких энергий*, **22**, 13 (1988)
33. B.H.J.Bielski, G.G.Shiue, S.Bajuk. *J. Phys. Chem.*, **84**, 830 (1980)
34. А.К.Пикаев, З.К.Криминская. In *The 10th International Meeting on Radiation Processing. (Conference Program and Abstracts)*. Anaheim, 1997. P.197
35. A.Kovacs, L.Wojnarovits, W.L.McLaughlin, S.E.E.Eid, A.Miller. *Radiat. Phys. Chem.*, **47**, 483 (1996)
36. H.Zollinger. *Colour Chemistry. Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*. Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1972
37. L.M.Dorfman, N.E.Shank, S.Arai. *Advan. Chem. Ser.*, (82), 58 (1968)
38. А.В.Ельцов, О.П.Студзинский, В.М.Гребенкина. *Успехи химии*, **46**, 185 (1977)
39. A.Kovacs, L.Wojnarovits, N.B.El-Assy, H.Y.Afeefy, M.Al-Sheikhly, M.L.Walker, W.L.McLaughlin. *Radiat. Phys. Chem.*, **46**, 1217 (1995)
40. А.К.Пикаев, С.А.Кабакич. *Реакционная способность первичных продуктов радиолитической воды. Справочник*. Энергоиздат, Москва, 1982
41. З.К.Криминская, К.А.Коньков. *Химия высоких энергий*, **26**, 111 (1992)
42. Th.Gruenewald, W.Schmidt-Lorenz. *Atomkernenergie*, **9**, 142 (1964)
43. H.Hase, H.Yamaoka. *Radiat. Eff.*, **19**, 195 (1973)
44. В.С.Червоненко. *Химия высоких энергий*, **10**, 458 (1976)
45. L.T.Patterson, R.D.Small, J.C.Scaniano. *Radiat. Res.*, **72**, 218 (1977)
46. И.П.Шелухов, Г.С.Жданов, В.К.Милинчук. *Химия высоких энергий*, **15**, 324 (1981)
47. T.Ogawa, H.Nishikawa, S.-I.Nishimoto, T.Kagiya. *Radiat. Phys. Chem.*, **29**, 353 (1987)
48. S.-I.Nishimoto, M.Ye, Y.Lu, T.Kawamura, T.Kagiya. *Radiat. Phys. Chem.*, **32**, 727 (1988)
49. З.К.Криминская. *Химия высоких энергий*, **27**, 37 (1993)
50. M.Iwasaki, T.Ishikawa, T.Ohmori. *J. Chem. Phys.*, **50**, 1984 (1969)
51. J.G.Kereiakes, A.T.Krebs. In *Medical Physics. Vol.3*. (Ed. O.Glasser). The Year Book Publishers, Chicago, 1960. P.509
52. W.Schmidt-Lorenz, A.Berger. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **11**, 161 (1961)
53. A.T.Krebs. In *The Encyclopedia of X-Rays and Gamma Rays*. (Ed. G.L.Clark). Reinhold Publishing, New York, 1963. P.274
54. А.К.Пикаев, З.К.Криминская. *Radiat. Phys. Chem.*, **52**, 555 (1998)
55. W.L.McLaughlin. In *Sterilization by Ionizing Radiation. Vol.1*. (Eds E.R.L.Gaughran, A.J.Goudie). Multiscience Publications, Montreal, 1974. P.219
56. W.L.McLaughlin. In *High Dose Dosimetry for Radiation Processing*. IAEA, Vienna, 1991. P.3
57. Пат. 2050221 Франция; *Chem. Abstr.*, **76**, 67183 (1972)
58. F.Bredoux. *Societe Kodak Pathe Report*. Paris, 1972
59. E.T.Snow. *Report SLA-73-0991*. Sandia Laboratories, New Mexico, USA, 1974
60. А.С.1739766 СССР; *Бюлл. изобрет.*, (1), 196 (1994)

RADIOLYSIS OF SOLUTIONS OF TETRAZOLIUM SALTS

A.K.Pikaev, Z.K.Kriminskaya

Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences

31, Leninskii posp., 117915 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)335-1778

Russian Research Centre «Research Institute of Organic Intermediates and Dyes»

1, Bol'shaya Sadovaya ul., 103787 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)254-1200

Published data on radiolysis of liquid (mainly aqueous, water-alcohol, and alcoholic) and solid [mainly in poly(vinyl alcohol)] solutions of tetrazolium salts are generalised. The mechanism of radiolytic transformations of these compounds is discussed. Their application in dosimetry of ionising radiation is considered in detail.

Bibliography — 60 references.

Received 28th October 1997