

СОДЕРЖАНИЕ

Том 64, номер 4, 2022

Введение изотопов водорода в биологически активные соединения <i>В. П. Шевченко, И. Ю. Нагаев, Н. Ф. Мясоедов</i>	303
Цезий в газовых выбросах технологии остекловывания радиоактивных отходов (обзор научно-технической информации) <i>С. А. Якунин</i>	350
Особенности стереохимии урана в оксофторидах уранила <i>В. Н. Сережкин, Д. В. Пушкин, Л. Б. Сережкина</i>	359
Синтез и изучение интерметаллидов америция с золотом <i>М. А. Рябинин, Т. А. Чернакова, С. В. Томилин</i>	370
Восстановление Np(VI) диформилгидразином в растворах хлорной кислоты <i>В. П. Шилов, А. М. Федосеев</i>	377
Электрохимическое окисление в водных растворах органических комплексообразующих и поверхностно-активных веществ <i>П. Г. Зеленин, В. В. Милютин, А. Ф. Селиверстов, В. М. Бахир</i>	382
Радиационная устойчивость твердого экстрагента AXIONIT MND 40T в процессе глубокого выделения америция из жидких среднеактивных отходов химико-металлургического производства <i>Е. В. Лызлова, А. В. Глухова, А. В. Конников, М. А. Бирюкова</i>	389
Нанесение рутения-106 на вогнутую металлическую поверхность подложки закрытого источника β -излучения – офтальмоаппликатора <i>В. В. Шаповалов, С. А. Артамонов, А. С. Болонкин, М. В. Бурмистров, Т. А. Дёмина, Л. А. Каргина, А. Ю. Кутин, Г. Н. Мишекурина, Н. А. Нерозин, Д. А. Подсобляев, М. Д. Самсонов, С. В. Ткачёв</i>	394

ВВЕДЕНИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА В БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

© 2022 г. В. П. Шевченко, И. Ю. Нагаев*, Н. Ф. Мясоедов

*Институт молекулярной генетики НИЦ «Курчатовский институт»,
123182, Москва, пл. Курчатова, д. 2
e-mail: nagaev@img.ras.ru

Поступила в редакцию 21.05.2021, после доработки 21.09.2021, принята к публикации 28.09.2021

Обобщены основные подходы к введению тритиевой и дейтериевой метки в разные классы биологически активных соединений (липиды, нуклеотиды, аминокислоты, пептиды, низкомолекулярные биорегуляторы и т.д.). Описано получение меченных изотопами водорода органических соединений с использованием различных физико-химических методов. Рассмотрено влияние условий проведения реакций на выход и содержание изотопов водорода в меченых препаратах. Большое внимание уделено введению дейтерия и трития за счет изотопного обмена. Приведены возможные механизмы включения изотопов водорода и связанное с этими процессами распределение метки в органических соединениях. Показано, что при облучении препаратов, использовании посредников и других нововведений можно значительно улучшить характеристики искомых меченых биологически активных соединений.

Ключевые слова: меченые соединения, тритий, дейтерий, синтез, изотопный обмен, гетерогенные и гомогенные катализаторы, спилловер водорода.

DOI: 10.31857/S0033831122040013, **EDN:** FRGIYC

1. ВВЕДЕНИЕ

Изотопномеченные органические соединения нашли широкое применение в химии и биологии, в медицине и сельском хозяйстве.

Для этих исследований можно использовать радиоактивные изотопы углерода, иода, серы фтора, кислорода, фосфора и других элементов, но использование радиоактивного изотопа водорода – трития – для получения меченых органических соединений имеет ряд преимуществ. Это связано с такими параметрами этого изотопа, как мягкое излучение (максимальная энергия β -частиц 0.018 МэВ), удобный период полураспада (12.323 года) и высокая молярная радиоактивность (29.12 кКи/г-атом). Введение этого изотопа возможно не только химическими методами, но и изотопным обменом, с заменой атомов против органического соединения на тритий, поскольку водород присутствует практически во всех органических соединениях. Предел обнаружения трития высок. При приемлемой степени включения трития в молекулы органического соединения современные радиометрические приборы

позволяют обнаруживать его на уровне $\sim 10^{-14}$ моля. Следует отметить также относительно невысокую стоимость радиометрического оборудования.

В результате введения трития образуются меченые препараты с разным включением этого изотопа. Если меченое соединение имеет молярную радиоактивность около 29.12 Ки/ммоль, это означает, что в его молекулу произошло включение одного атома трития. Получение препаратов с молярной радиоактивности 30 и более Ки/ммоль позволяют проводить эксперименты, требующие высокой чувствительности. В то же время для широкого круга биологических исследований вполне достаточно использовать меченые соединения со значительно более низкой молярной радиоактивностью. Поэтому синтез соединений с разным содержанием трития имеет высокую востребованность. Выходы при этом часто не являются определяющим параметром для использования той или иной методики получения меченых соединений, так как их необходимые количества для проведения серии биологических экспериментов могут измеряться сотнями, а то и десятками микроюри.

Кроме трития в природе существует еще стабильный изотоп водорода – дейтерий. Для него отсутствуют ограничения, которые необходимо соблюдать при работе с радиоактивными материалами, что значительно упрощает проведение экспериментов. Подходы для отработки условий введения дейтерия и трития в органическое соединения, как правило, идентичны. Поэтому разработка технологий получения конкретного меченного тритием препарата часто проводится с использованием газообразного дейтерия или дейтериевой воды. При этом необходимо подчеркнуть, что соединения, содержащие дейтерий, имеют самостоятельную ценность и широко используются, например, в качестве реперов в масс-спектрометрии.

В данном обзоре рассмотрены основные методы введения трития в различные органические соединения. Естественно, учитывались публикации, приведенные ранее в данном журнале [1]. Если методы введения изотопов водорода каким-либо образом дублировали разделы предыдущего обзора, то это связано с интересными новыми примерами их использования.

Говоря о меченных тритием органических соединениях, нужно отметить, что протий в различных группах органического соединения может иметь разную способность к обмену с протонами окружающей среды. Водород, способный легко обмениваться с протонными растворителями, например, с водой, называют подвижным или лабильным. Как правило, это водород полярных функциональных групп (гидроксильная, amino-, карбоксильная и т.д.). В то же время водород, связанный с углеродом, с протонными растворителями не обменивается. Отрабатываются именно такие методики, которые позволяют включать дейтерий или тритий при углеродных атомах. И только такие соединения считаются мечеными препаратами. Препараты, меченные тритием, как и другие радиоактивно меченные соединения, характеризуются молярной радиоактивностью, радиохимической чистотой и распределением метки в их молекулах.

Все реакции, используемые для введения трития (дейтерия), можно разделить на две группы: реакции с использованием газообразного водорода (реакции гидрогенолиза) [2–10] и реакции с использованием меченых соединений.

Реакции с тритием или дейтерием проводят, как правило, при использовании катализаторов [2–10] на основе палладия, платины, родия, рутения, иридия, железа, кобальта, никеля и др. Есть новые сведения о процессе введения изотопов водорода при использовании гомогенных катализаторов [6]. Ко второй группе относятся реакции с изотопномеченными водой, иодистым метилом, гидридами металлов и т.д., а также реакции, в которых донором изотопа являются те или иные посредники.

Очевидно, что роль катализаторов в различных реакциях с участием изотопов водорода велика. Поэтому в обзоре данные не только приведены по их использованию, но и дана минимальная информация по их получению, если эти методики оригинальны.

Реакции со 100%-ной тритиевой водой и реакции без использования растворителя (твердофазные реакции) будут приведены в минимальном объеме, так как они довольно подробно рассмотрены в обзорах [1, 11]. Здесь необходимо подчеркнуть, что как следует из данных, приведенных в этих обзорах, часто успех при введении изотопов водорода в органические соединения зависит от силы кислотных центров, которые образуются на поверхности катализатора [6]. Также для понимания процессов, которые приводят к тому или иному результату, необходимо помнить о закономерностях, связанных со спилловером активированных частиц изотопов водорода по поверхности неорганических носителей и в пуле вещества, нанесенного на эту поверхность [3, 12, 13].

Есть сведения, что на поверхности носителя активированные частицы водорода существуют в виде пары электрон–протон [11]. При этом электрон связан с ионом металла, а протон – с ионом кислорода. Найдено несколько типов центров, где пары (H^+ , e^-) связаны с различными типами морфологических дефектов поверхности носителя. Не исключено, что межфазовые перемещения активированных на металле-катализаторе частиц изотопов водорода связаны с возможностью туннелирования электрона на поверхность носителя [14–16]. Такая интерпретация полученных данных подтверждена квантовомеханическими расчетами [17–20].

По-видимому, молярная радиоактивность и выход меченого соединения в значительной степени

зависит от взаимодействия вещества с активированными частицами изотопов водорода, т.е. от свойств кластеров, которые образовались из этих частиц [21, 22–25].

Данный обзор посвящен возможностям введения изотопов водорода в разные по своей природе соединения с использованием различных, уже отработанных и предложенных недавно методов [2, 4, 22]. Данные об использовании известных методов будут касаться только сведений, необходимых для сравнения с обновленными методами. Механизмы включения трития и дейтерия будут приводиться только для объяснения того или иного распределения метки при получении меченых препаратов.

Так как тритийсодержащие соединения и побочные продукты их получения являются радиоактивными веществами, после синтеза и использования их необходимо переводить в химически устойчивую форму, которая сохраняет их стабильность в течение времени хранения, минимизировать их объем, обеспечить надежность и безопасность технологий транспортировки, хранения, переработки и захоронения [26–30].

На схемах, рисунках и таблицах дейтерий обозначается символами ^2H , тритий – ^3H . На некоторых рисунках для большей наглядности дейтерий и тритий обозначены символами D и T соответственно. Если положение изотопа водорода обозначается звездочкой *, это обозначает главное направление включения дейтерия или трития. Если звездочка приводится в скобках (*), это обозначает незначительное включение метки в это положение.

2. ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ИЗОТОПНОМОДИФИРОВАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Известны различные методы введения метки в органические соединения. Те из них, которые проводятся с использованием химического синтеза, требуют применения соответствующих предшественников, из которых были получены меченые соединения. Получение меченых реагентов и меченых предшественников для синтеза биологически активных соединений, по существу, в настоящий момент превратилось в специфическую область тонкого химического синтеза, который основывает-

ся на самых современных достижениях синтетической органической химии и радиохимии.

К таким методам можно отнести восстановление комплексными тритидами металлов и конденсацию соответствующих предшественников с мечеными изотопами водорода реагентами [2, 31, 32]. Достоинством этого метода является то, что изотоп водорода присоединяется к определенному углеродному атому в молекуле вещества, за участием которого в химических реакциях или биологических превращениях можно достоверно проследить. Недостатком метода, как уже отмечалось, можно считать необходимость получения часто труднодоступных и дорогостоящих предшественников, а также сложность проведения реакции с количествами, измеряемыми микромолями, а часто и сотнями или десятками наномолей. Иногда получение меченых препаратов этим методом можно значительно упростить, если предшественниками являются соединения, которые используются как реагенты в других синтезах или являются природными веществами. Например, можно ввести изотопы водорода в арахидоновую кислоту гидрированием дейтерием или тритием ее ацетиленового производного, используемого как ингибитор в биологических исследованиях, или в простагландин E_1 восстановлением простагландина E_2 , который получают в препаративных количествах [2]. Повышение селективности гидрирования в этом случае оказывается решающим фактором при решении этой задачи. Достижение этой цели возможно лишь при применении самых современных разработок, в том числе использования новых катализаторов.

Катализаторы, появившихся в последнее время, обладают уникальными свойствами. Их использование для получения меченых препаратов может оказаться весьма перспективным. К сожалению, они пока не нашли широкого применения для введения изотопов водорода в органические соединения. Обычно для селективного гидрирования алкинов используется катализатор Линдлара [33–37], хотя есть примеры синтеза катализаторов с двухатомными активными центрами, которые после активации при нагревании в атмосфере водорода становятся способны к дейтерий-протиевому обмену [38].

Для повышения селективности гидрирования используются также металлические катализаторы,

которые модифицировали тиолами, серой, аминосодержащими компонентами [34, 35, 39–52]. Недостаток этих катализаторов заключается в том, что при решении проблемы селективности жертвовали их стабильностью и каталитической активностью.

Поэтому параллельно с поверхностно-модифицированными катализаторами для селективных реакций гидрирования проводили поиск альтернативных методов их частичной дезактивации [53–65].

Одним из таких подходов было использование носителей, где углеродная матрица была импрегнирована атомами азота. В некотором смысле, как считают авторы, углерод, в структуру которого встроены атомы азота, являлся для новых катализаторов тем же самым, что для катализатора Линдлара – ацетат свинца и хинолин [66].

Для изготовления таких катализаторов сначала синтезировали палладий в виде нанокубиков ($\text{Pd}_{\text{нк}}$) и равномерно наносили его на углеродные нановолокнистые микросферы (NCM), в полупроводниковой структуре *p*-типа которого содержались атомы азота [66].

$\text{Pd}_{\text{нк}}(\text{NCM})$ проявил высокую реакционную способность и селективность при гидрировании алкинов до алкенов. Установлено, что электроны переносятся с поверхностного атома палладия на носитель и сольватируются на атомах азота [67]. Следовательно, электронная плотность на кристалле палладия уменьшается, что приводит к более слабому связыванию алкенов и предотвращает их гидрирование [66].

Никакого очевидного снижения селективности $\text{Pd}_{\text{нк}}(\text{NCM})$ не наблюдалось даже через 9 ч, что выгодно его отличает от поверхностно-модифицированных катализаторов типа катализатора Линдлара [66].

Продолжаются работы, связанные с нанесением смеси металлов-катализаторов (Pd-Cu или Pd-Ag) на неорганический носитель [68, 69]. Лучшая активность и селективность при восстановлении акролеина до аллилового спирта наблюдалась для 0.01% Pd с 8% Ag.

Значительно повысить селективность восстановления ненасыщенных углерод-углеродных связей оказалось возможным при использовании катализаторов с содержанием одиночных атомов металлов

(Pd, Pt, Ru и т.д.) на поверхности неорганического носителя [70].

Способность гидрировать ненасыщенные двойные связи в органических соединениях установлена и для катализаторов на основе хрома и кобальта (H_2 или $^2\text{H}_2$) [71, 72]. Газообразный водород при взаимодействии с атомом металла диссоциирует. Катион водорода связывается с атомом кислорода, а гидрид-ион – с атомом металла. После адсорбции двойной связи на атоме кобальта сначала происходит присоединение гидрид-иона, затем – катиона водорода.

Продолжается поиск новых так называемых гетерогенных металлоорганических катализаторов, которые сочетают в себе свойства и гомогенных, и гетерогенных катализаторов [73].

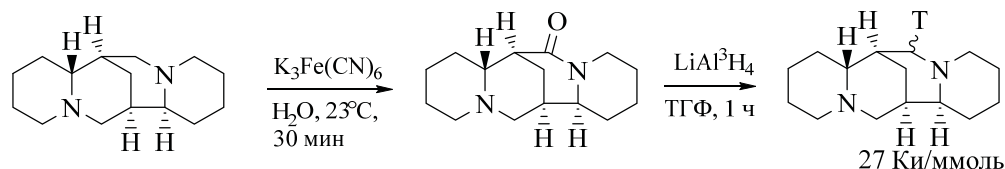
Другим направлением модернизации катализаторов является приготовление катализаторов, в которых частицы металла образуются внутри носителя, и реакция при непосредственном контакте молекулы вещества с активным центром катализатора становится невозможна [74]. В этих обстоятельствах при проведении твердофазных реакций образованию активированных частиц изотопов водорода не препятствуют молекулы вещества, в которые вводится метка. Очевидно, что устойчивость таких катализаторов повышается, при этом в определенных условиях повышается эффективность и селективность включения дейтерия или трития [75].

2.1. Синтез с использованием меченых реагентов

В первую очередь необходимо остановиться на использовании тритидов металлов, получившем распространение в последние годы. В качестве исходного материала для получения комплексных тритидов металлов обычно используют Li^3H . Из него приготавливают LiAl^3H_4 , $\text{LiEt}_3\text{B}^3\text{H}$, LiB^3H_4 , $\text{LiB}(\text{OCH}_3)_3^3\text{H}$, $\text{Bu}_3\text{Sn}^3\text{H}$ [31, 32, 76], которые затем используют для получения меченого иодистого метила, а также для введения метки восстановлением или заменой функциональных групп в молекулах органических соединений на тритий (табл. 1) [77–82].

По схожим методикам готовили и реагенты, содержащие дейтерий [83]. Есть работы, в которых

Схема 1.

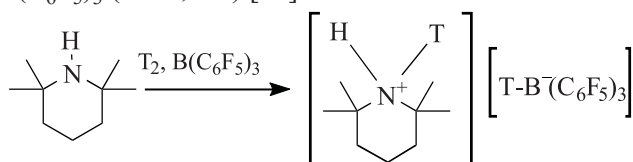


проводят сравнение реагентов, наиболее подходящих для конкретного синтеза (табл. 2).

При использовании дейтеридов получали замещенные амины восстановлением основания Шиффа [84].

В некоторых случаях к успеху приводило предварительное окисление препарата с последующим применением различных тритидов. Так, $[^3\text{H}]$ пахикарпин получали окислением исходного соединения $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, а затем восстановлением литийалюмотритидом [85] (схема 1).

Более экзотическим восстанавливающим реагентом является $[\text{TMP}^3\text{H}][^3\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$. Его получают с использованием газообразного трития и $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (23°C , 1 ч) [86]:



Этот реагент восстанавливает альдегиды до спиртов. Например, при использовании этого реагента получен *n*-аминофенил- $[^3\text{H}]$ метанол с молярной радиоактивностью 24.3 Ки/ммоль (схема 2) [86].

Синтез перечисленных выше меченых реагентов представляет собой самостоятельную серьезную задачу. Ярким примером этого является синтез меченого иодистого метила, поиск новых методов получения которого продолжается и в настоящее время, хотя и сейчас их набор весьма разнообразен (табл. 3) [4, 25, 87, 88].

Из меченого иодистого метила получали другие, более удобные в использовании или хранении, меченые реагенты (табл. 4) [89–91].

$\text{TosOCH}_2^3\text{H}$ может быть синтезирован и дебромированием TosOCH_2Br в атмосфере газообразного трития (выход меченого препарата 50–60%, молярная радиоактивность $[\text{метил-}^3\text{H}]\text{метилтозилата}$ 15–17 Ки/ммоль) [97].

Таблица 1. Методики восстановления предшественников комплексными тритидами металлов.

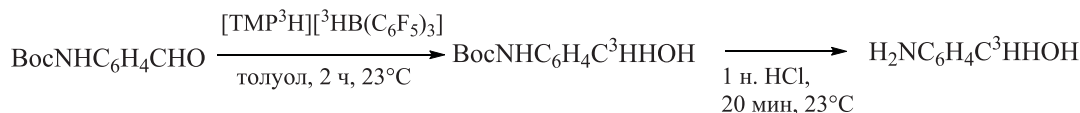
Реагент	Условия реакции
NaB^3H_4	1.5 мл этанольного раствора 0.02 ммоль (60 Ки/ммоль) боротритида натрия, 0.1 ммоль альдегида в 2.5 мл THF, 20 мин (или при 0°C , 30 мин), смесь разлагают кислотой, выход 75%, 12.6 Ки/ммоль. Для восстановления эфиров карбоновой кислоты использовали кипячение в спирте 1 ч [77–79]
LiB^3H_4	Молярное соотношение LiB^3H_4 и амида 3 : 1 в CH_2Cl_2 , 1 ч, 40°C , смесь разлагают кислотой, выход 43%, 54 Ки/ммоль [80]
LiAl^3H_4	Молярное соотношение LiAl^3H_4 и эфира карбоновой кислоты 1 : 2 в бензоле, 1 ч, затем с эфиром 15 мин, смесь разлагают основанием и этанолом, выход 9% [81]

Таблица 2. Зависимость степени восстановления кетона до спирта от условий реакции (23°C , 2 ч) [83]

Соединение	Реагент	Растворитель	Выход
	$\text{LiB}(\text{OMe})_3^3\text{H}$	Этанол	91
		DMF	90
		THF	88
	Li^2H	THF	—
	LiB^2H_4		36
	$\text{LiB}(\text{OMe})_3^3\text{H}^a$		95

^a Молярная радиоактивность препарата 28.9 Ки/ммоль.

Схема 2.



В биологически активное соединение, имеющее в своей молекуле метильные группы, можно ввести дейтерий или тритий с использованием метилирующих агентов. Но необходимой стадией для этого является предварительное деметилирование исходного соединения, например, синтез *N*-деметилированного антибиотика доксициклина [98].

Методики, связанные с использованием $\text{C}^3\text{H}_3\text{I}$ и его производных, хорошо известны [4, 79, 87,

99–103]. В качестве производных меченого иодистого метила использовали [метил- ^3H]метилнозилат [101], [метил- ^3H]метилнозилат [89, 90, 102], $\text{C}^3\text{H}_2=\text{PPh}_3$ [103]. Реакции обычно проводят при 23–60°C в полярных растворителях (метанол, ацетон, DMF, DMSO и др.) в присутствии оснований (Et_3N , *i*- Pr_2EtN , Ag_2O , K_2CO_3 , NaOH , NaHCO_3 и др.), в течение от 5 мин до нескольких часов.

Для синтеза $(\text{C}^2\text{H}_3)_3\text{CNH}_2$ можно использовать $\text{C}^2\text{H}_3\text{MgCl}$, проводя реакцию с $(\text{C}^2\text{H}_3)_2\text{C}=\text{O}$ с после-

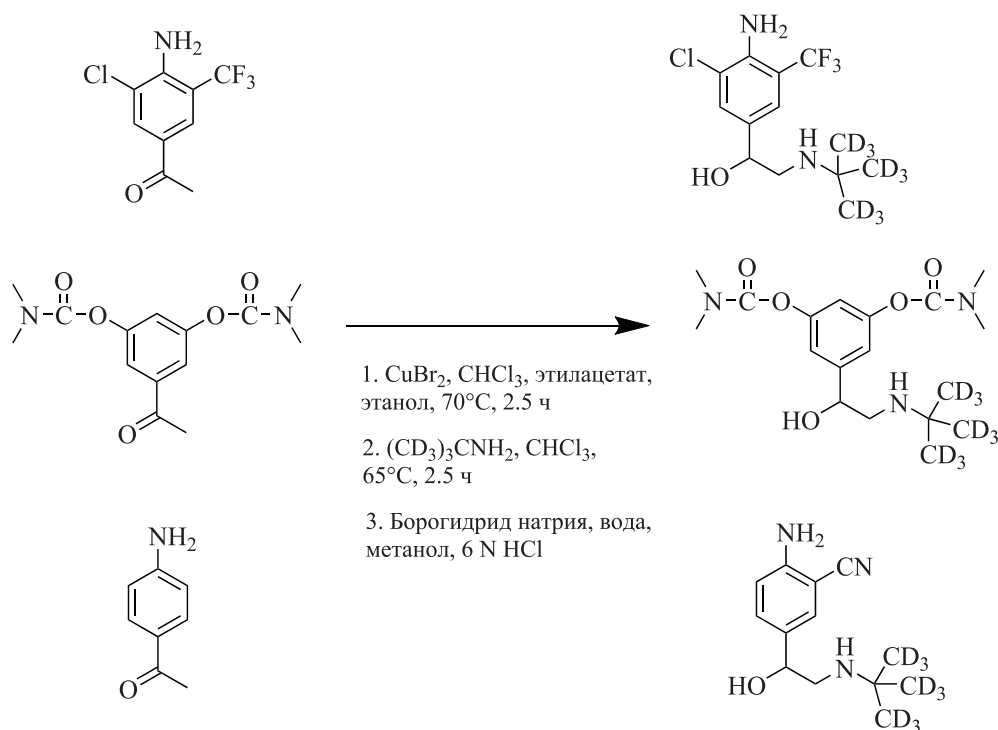
Таблица 3. Синтез реагентов в атмосфере трития для получения меченого иодистого метила*

Реагент	Условия реакции	Продукт ^a
	10% Pd/C, <i>i</i> - Pr_2EtN , DMF, 23°C, 1–12 ч	
	30% Pd/C, Et_3N , EtOAc; 23°C, 1 ч; иодистый бензил, EtOAc, 140°C, 24–48 ч	
	30% Pd/C, EtOAc; 23°C, 2 ч	
$(\text{ClCH}_2)_2\text{O}$	Раствор 0.3 ммоль вещества в 2.1 мл EtOAc, 0.6 ммоль Et_3N , 7.7 мг 10% Pd/C, 1 ч	56 Ки/ммоль $(\text{TCH}_2)_2\text{O}$
CO_2	Cu–Zn–Cr катализатор, 225–230°C, 24 ч	15 Ки/ммоль CT_3OH
CO_2	LiAlT_4 , 23°C, 3 ч	CT_3OH

* Меченый иодистый метил получали из предшественников реакцией с HI или иодистым бензилом.

Таблица 4. Метилирующие агенты – производные меченого иодистого метила.

Реагент	Условия реакции
$\text{C}^3\text{H}_3\text{MgI}$	0.4 ммоль $\text{C}^3\text{H}_3\text{I}$, 0.5 ммоль тозилата серебра, 5 мл CH_3CN , 80°C, 18 ч, выход 85%; нозилат серебра, выход 51% [92–94]
	0.8 ммоль Mg, 8 мкмоль I_2 , 5 мл Et_2O , 0.6 ммоль (80 Ки/ммоль) $\text{C}^3\text{H}_3\text{I}$, 10 мин, 23°C, 45 мин, 30°C [95, 96]

Рис. 1. Синтез меченых соединений с использованием $(\text{C}^2\text{H}_3)_3\text{CNH}_2$.

дующей реакцией образовавшегося спирта с NaCN , $^2\text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{COO}^2\text{H}$ и KOH [104]. С использованием этого меченого реагента были синтезированы $^2\text{H}_9$ -мабутерол, $^2\text{H}_9$ -бамбутерол и $^2\text{H}_9$ -цимбутерол (рис. 1).

Из полностью меченого дейтерием ацетона можно синтезировать не только $(\text{C}^2\text{H}_3)_3\text{CNH}_2$, но и $(\text{C}^2\text{H}_3)_2\text{CH-NH}_2$. Для этого дейтерированный ацетон восстанавливают алюмогидридом лития, броммируют трехбромистым фосфором, замещают бром на азот фталимидом калия с последующей обработкой образовавшегося продукта гидразингидратом [105].

Полученный меченый реагент с успехом использовался для синтеза $^2\text{H}_6$ -кленпроперола и $^2\text{H}_6$ -циматерола с приемлемыми выходами и отличной химической чистотой (рис. 2) [105].

Для введения трития используют другие меченые реагенты (C^3HNNH_2 , $^3\text{HCHO}$, $^3\text{HC}^3\text{HO}$, $^3\text{HCO}(\text{CH}_3)_2$, $^3\text{HCOOSCH}_3$, C^3HNNH_2 , N -сукцинимидил-[2,3- ^3H] пропионат, N -тритиоацетоксифталиимид, $^3\text{HN}=\text{N}^3\text{H}$, $\text{C}^3\text{H}_3\text{COOH}$) [4].

Использование меченых реагентов для синтеза дейтерированных или тритированных аналогов

органических соединений имеет широкую область применения. Основным недостатком этого направления считается невысокая молярная радиоактивность многих реагентов, синтез которых к тому же часто проводится в несколько стадий.

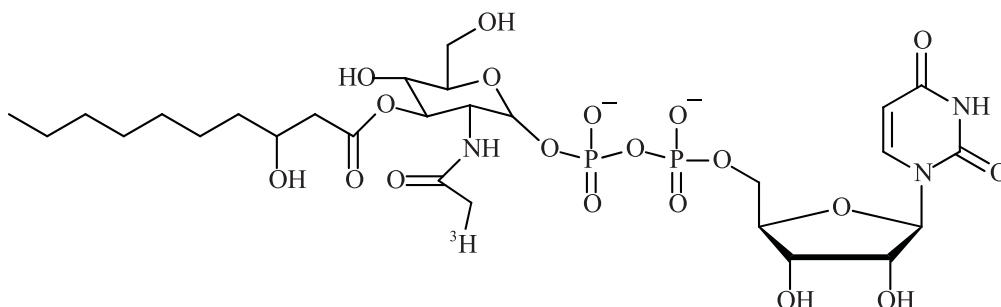
2.2. Предшественники для получения меченых соединений

Для получения содержащих тритий или дейтерий препаратов очень часто используют термин

	1. $(\text{C}^2\text{H}_3)_2\text{CHNH}_2$, CHCl_3 (этанол), $63(23)^\circ\text{C}$, 5(2) ч 2. Борогидрид натрия, метанол (этанол), 23°C , 2(4) ч	

Рис. 2. Получение $^2\text{H}_6$ -кленпроперола и $^2\text{H}_6$ -циматерола.

Схема 3.



«предшественник». Под этим обычно понимают реагент, при обработке которого изотопом водорода получают меченый аналог биологически активного соединения. В одних случаях предшественник содержит фрагменты, восстановлением которых можно получить желаемый меченый препарат. В других случаях искомое меченое соединение получали исходя из меченого предшественника. Синтезы с использованием меченых предшественников значительно усложняют общую процедуру получения конечного соединения. Поэтому метку в этом случае предпочтительно вводить на последних стадиях синтеза из соображений радиационной безопасности и с целью уменьшения количеств используемого, как правило, дорогостоящего меченого реагента.

Синтез меченого тритием эстронсульфата проводили в два этапа: сначала твердофазным изотопным обменом (5% Rh/Al₂O₃, 180°C, 15 мин) получали [³H]эстрон (выход 32%, 158 Ки/ммоль), затем [³H]эстрон сульфатировали (пиридин, SO₃-пиридин, 12 ч, выход 65%, 154 Ки/ммоль) [106, 107]. Меченый эстрадиол также получали из [³H]эстро-на при восстановлении последнего борогидридом (этанол, 15 мин при 0°C, 30 мин, 23°C), выход 88%, 95 Ки/ммоль [106].

Меченую арахидоновую кислоту (210 Ки/ммоль) конденсировали с аминокислотами (силилированный пролин, ацетонитрил, арахидоноил-изобутил-карбонат, 2 ч, 23°C, 48 ч, 4°C, выход 65%) и пептидами (семакс, DMF, Et₃N, арахидоноил-изобутил-карбонат, 2 ч 23°C, 48 ч, 4°C, выход 65%) [108].

После конденсации меченого пролина (60 Ки/ммоль) с Boc-Thr-Lys-Pro-Arg-Pro-Gly и Boc-Met-Glu(O-*t*Bu)-His-Phe-Pro-Gly (DMF, Et₃N, карбонилдитриазол, 40–80 мин, 23°C, 30 мин, 50°C)

и снятия защит получены меченые селанк и семакс с выходами 15 и 35% соответственно [92, 93, 109].

Для получения производного уридина в качестве меченого тритием реагента может быть использована меченая уксусная кислота (схема 3) [94].

Такие же подходы использовали для синтеза меченого антагониста тромбоксанового рецептора – (+)-S-145 [25]. Последний получали конденсацией метилового эфира (+)-{1S,[1α,2α(Z),3β,4α]}-7-(3-амино-бицикло[2.2.1]гепт-2-ил)-5-гептената с [4-³H]бензол-сульфохлоридом (100 мКи, 23.8 Ки/ммоль) при молярном соотношении немеченого компонента к меченому 43 : 1. Радиохимический выход в этих условиях достигал 80%. После щелочного омыления был получен искомый продукт.

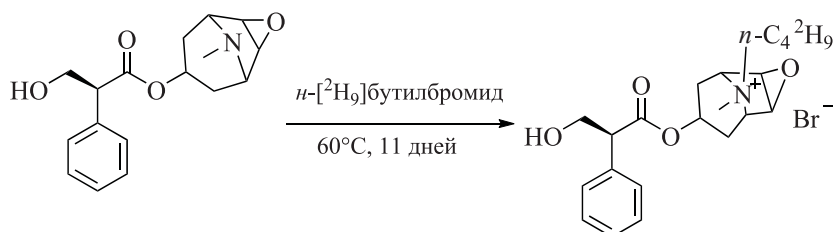
n-[²H₉]Бутилбромид был исходным соединением при синтезе бутилового аналога скополамина ([²H₉]бускопана), который является антихолинергическим и антимукаринным лекарственным средством, используемым для лечения боли и дискомфорта [95]. Конденсацию проводили, смешивая раствор скополамина в безводном ацетонитриле с *n*-[²H₉]бутилбромидом (схема 4).

Ацетонитрил заменяли безводным эфиром и кипятили еще 30 мин. Выход искомого продукта 80%.

Дейтерированные жирные кислоты послужили источником дейтерия в синтезе более десятка дейтерированных церамидов [96]. Церамиды получены с высокими выходами при использовании в качестве конденсирующего реагента PyBOP [(бензотриазол-1-илокси)трипирролидинофосфонийгексафторфосфата].

Для синтеза меченого дейтерием AZD6642 использовали [²H₆]ацетон. Из [²H₆]ацетона получали (²H₃C)₂C(OH)CH₂NH₂, который конденсиро-

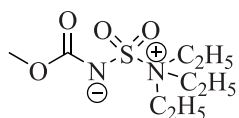
Схема 4.



вали с (*R*)-5-(2-(4-(бензилокси)фенил)тетрагидрофуран-2-ил)-2-бромопиридином и снимали бензильную защиту. Дальнейшие превращения приведены на рис. 3 [110].

Еще одним примером использования меченых предшественников для получения искомого препарата является синтез [^3H]AZD5248 (рис. 4) [111].

Исходное меченое соединение обрабатывали большим избытком метил-*N*-(триэтиламмоний-сульфонил)карбамата (реактив Бёрджесса):



Этот реактив обычно используют для мягкой дегидратации вторичных и третичных спиртов до соответствующих алкенов, в этой же работе его использовали для дегидратации $-\text{CONH}_2$ до $-\text{C}\equiv\text{N}$.

Раствор *трет*-бутил-*N*-[4-[[[(1*S*)-2-амино-1-[[4-(4-карбамоил[3(5)- ^3H]фенил)фенил]метил]-2-оксо-этил]карбамоил]тетрагидропиран-4-ил]карбамата (13.3 Ки/ммоль, 2.5 мг, 4.9 мкмоль) и реактива Бёрджесса (50 мг, 210 мкмоль) в CH_2Cl_2 (2 мл) перемешивали в атмосфере азота 18 ч. После снятия защитной группы получен [^3H]AZD5248

(12.3 Ки/ммоль). Необходимо отметить, что после двухстадийного синтеза происходило падение молярной радиоактивности препарата примерно на 8%.

Еще одним примером могут служить многостадийные синтезы аналогов нуклеотидов, имеющих противотромбозную активность ([^3H]AR-C67085MX) [82]. В этом случае лабильный фрагмент этого соединения (полифосфатный остаток) конденсировали с меченым основанием (схема 5).

Химическими методами получены и другие меченые соединения ([^3H]BIBN 4096 [112], [2,11,31- ^3H]ABT-578 [113], [$^3\text{H}_2$]BPL260 [114], [$^3\text{H}_4$]BPL260 [114]) не менее сложного строения исходя из меченых предшественников.

Получение [3,4,5- ^2H]пролина, [3,4,5,5,5- ^2H]лейцина, [3,4- $^2\text{H}_2$]глутаминовой кислоты ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{C}^2\text{H}_3$) [81] можно осуществить, исходя из меченого производного 5-охо-Pro (схема 6).

3,4-Дидегидропироглутамат получали обработкой 30%-ной перекисью водорода раствора в тетрагидрофуране (23°C, 60 мин) фенилселенированного производного *трет*-бутил-*N*-(*трет*-бутоксикарбонил)пироглутамата. Дейтерированием с оксидом палладия в дейтерометаноле (23°C, 30 мин) получен *трет*-бутил-*N*-(*трет*-бутоксикарбо-

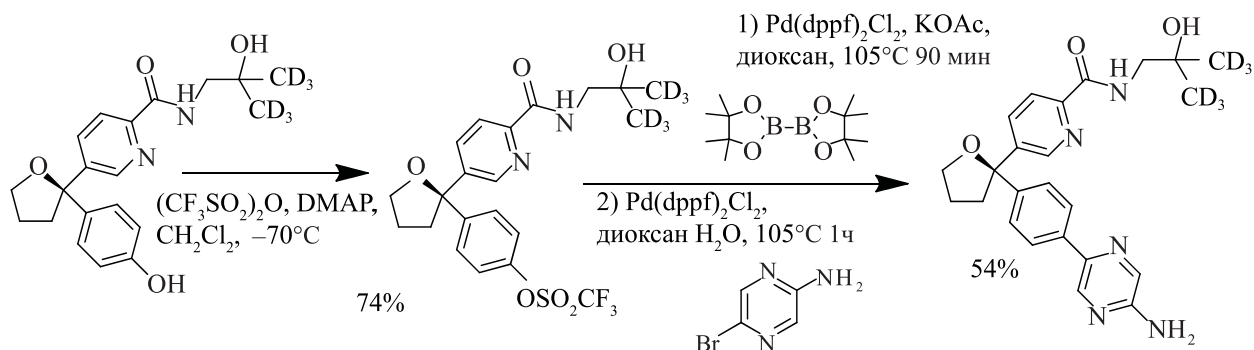
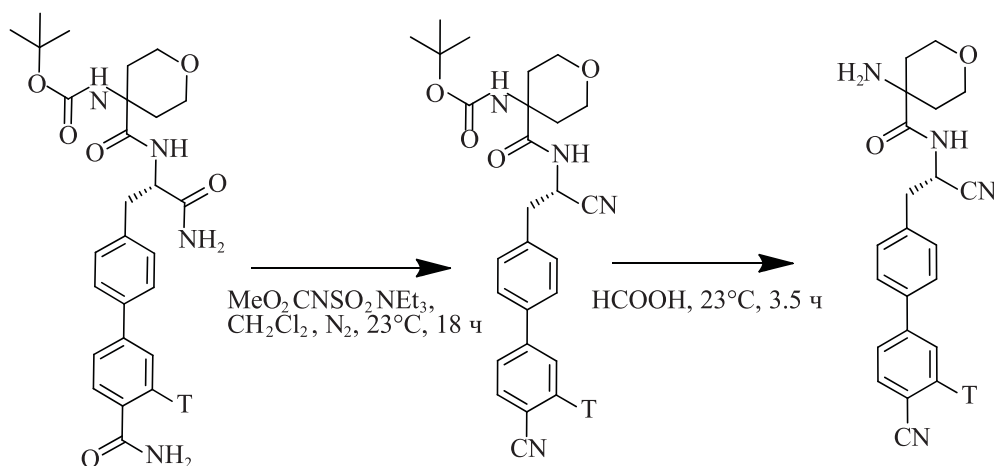


Рис. 3. Синтез дейтерированного AZD6642. $\text{Pd}(\text{dppf})_2\text{Cl}_2$ – [1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен]дихлоропалладий(II).

Рис. 4. Синтез $[^3\text{H}]$ AZD5248.

нил)-[3,4- $^2\text{H}_2$]пироглутамат. Кипячением с 1 М НСl в течение 12–15 часов из *трет*-бутил-*N*-(*трет*-бутоксикарбонил)-[3,4- $^2\text{H}_2$]пироглутамата получали [3,4- $^2\text{H}_2$]глутаминовую кислоту. Дейтерированный пролин получали из того же предшественника по методике [115]. Дейтерированный лейцин получали из того же предшественника по методике [116].

Для получения меченых фосфатидилинозита и дифосфоинозиотида были синтезированы нена-

сыщенные предшественники (Z – циклогексилен, Ol – олеоил, Pl – пальмитоил, Bzl – бензил) (схема 7) [25].

Фосфорилированием дикеталей *мио*-инозита дифенилхлорфосфатом получали соединения, содержащие фосфатную группу в положении 1 *мио*-инозита. Положение 4 ацетилировали уксусным ангидридом, затем фенильные группы на фосфате снимали гидролизом на платиновом катализаторе

Схема 5.

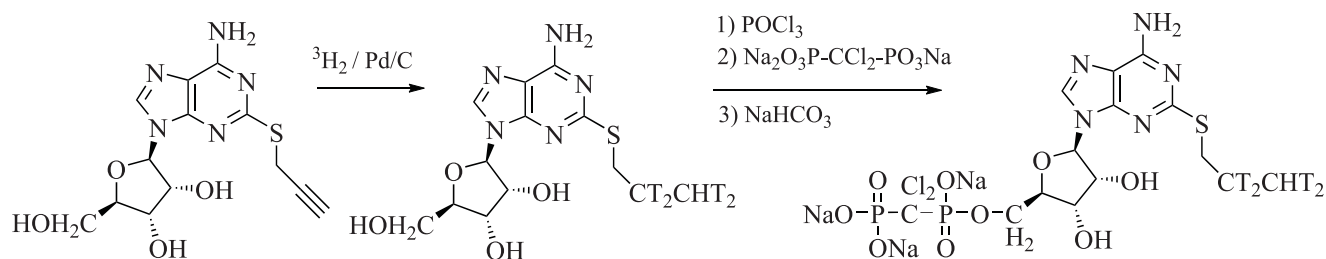


Схема 6.

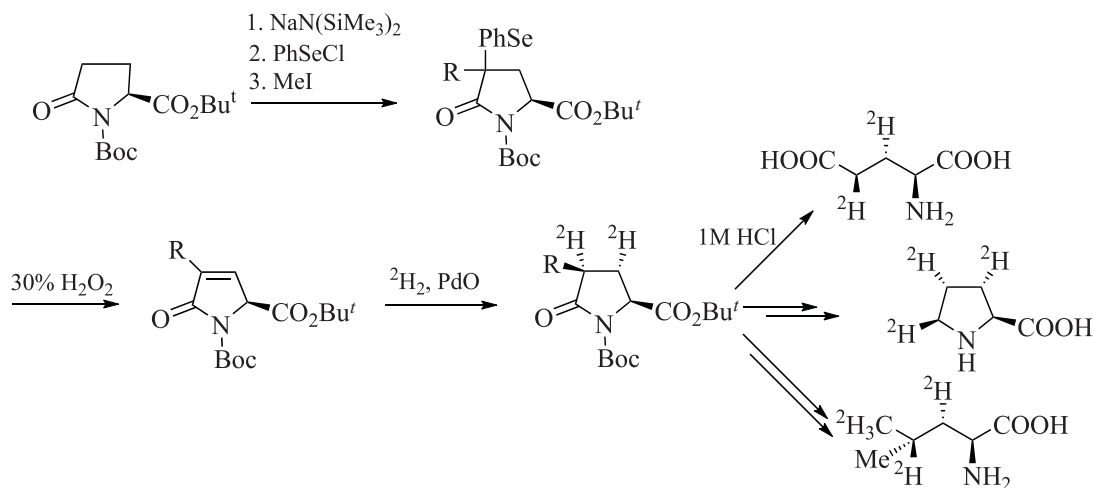


Схема 7.

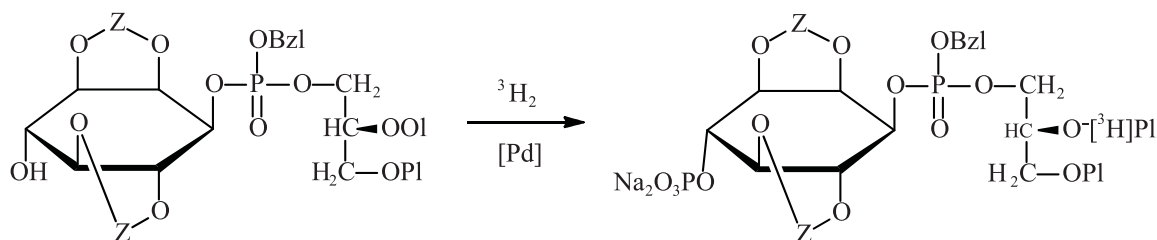
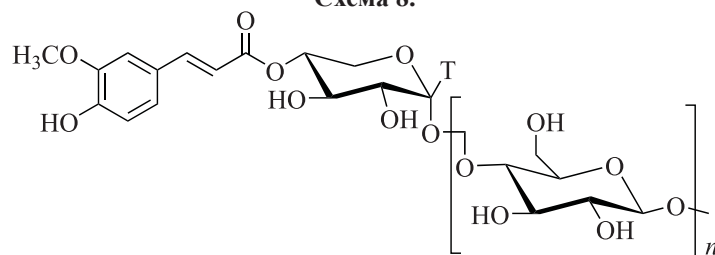


Схема 8.

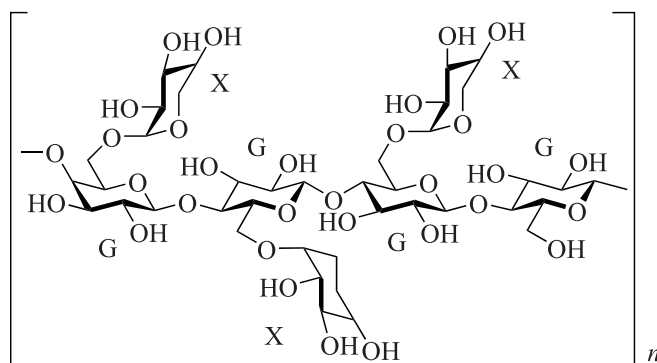


с последующей обработкой фенилдиазометаном. Дибензиловый эфир обрабатывали иодидом натрия, затем нитратом серебра. Серебряную соль конденсировали с 1-пальмитоил-2-олеоил-*sn*-глицерин-3-иодгидрином, и образовавшееся производное фосфатидилинозита деацетилировали гидразингидратом.

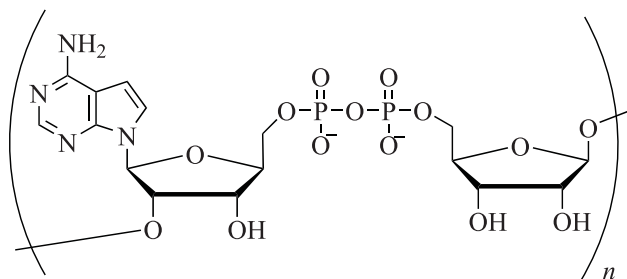
Если ставилась задача получить фосфатидилинозит, защитные группы снимали анионным дебензилированием и обработкой катионитом в H^+ -форме. Для получения дифосфоинозиотида сначала фосфорилировали инозит по положению 4 избытком хлороксида фосфора в пиридине, а затем снимали защитные группы. На последней стадии синтеза меченых препаратов проводили каталитическое гидрирование ненасыщенного жирнокислотного фрагмента в атмосфере газообразного трития [25].

Реже меченые предшественники используют для проведения ферментативных реакций, позволяющих получать меченые соединения более сложного строения. Специфика этого направления существенно ограничивает возможности данного метода. При использовании клеточных культур оказалось возможным получение радиоактивно меченых полимеров. При использовании *Festuca arundinacea* и $[^3H]$ арабинозы получен арабинозосодержащий сахарид (схема 8) [117, 118].

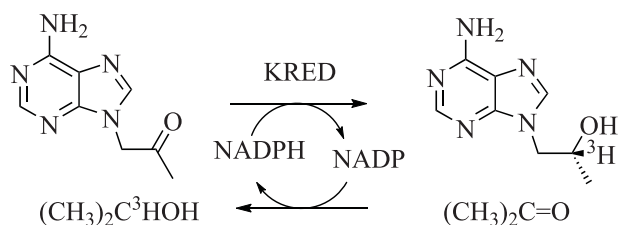
Инкубацией с меченой глюкозой получены полисахариды (X – ксилоза, G – глюкоза) [119]:



При использовании 3H -аденина получены поли-ADP-рибозы [117]:



При использовании кеторедуктазы (KRED) и $(CH_3)_2C^3HONH$ удалось ввести тритий в (*R*)-9-(2-гидроксипропил)аденин [120]:



Используя меченый фенилаланин, можно получить коричную кислоту (при использовании фенилаланин аммоний-лиазы) и тирозин (при использовании фенилаланин 4'-монооксигеназы), а из тирозина – DOPA (тирозидаза в присутствии аскорбиновой кислоты) (схема 9) [121].

Используя тирозиндекарбоксилазу, можно из DOPA синтезировать дофамин, а из него – норадреналин и адреналин, используя дофамин-β-гидроксилазу и фенилэтанол-*N*-метилтрансферазу [121].

Меченый тирозин также можно синтезировать с использованием β-тирозидазы из меченого фенола (схема 10) [121].

Использование данного подхода позволило получать целые наборы оптически активных меченых соединений с двойными связями, разными и по расположению, и по конформации. Получить такие соединения другими способами крайне затруднительно. Например, были получены простагландины, тромбоксаны, лейкотриены, гидроксизейкозатетраеновые кислоты, гидропероксизейкозатетраеновые кислоты, липоксины, гепоксислины, эпокситриеновые кислоты и др. В качестве исходного меченого материала использовали как арахидоновую, так и другие эйкозаполиеновые кислоты с молярными радиоактивностями выше 100 Ки/ммоль [25].

2.3. Получение меченых соединений особым способом иницирования реакции

На применении дважды и более меченных тритием предшественников основан новый нетрадиционный метод синтеза меченых фенилзамещенных органических, элементоорганических и гетероциклических соединений [122–127]. За счет превращения одного из атомов трития в атом гелия образуется меченый реагент, который можно использовать для получения искомым меченых соединений:

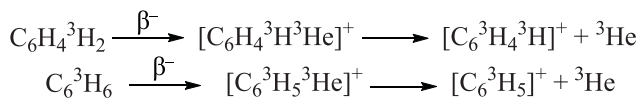
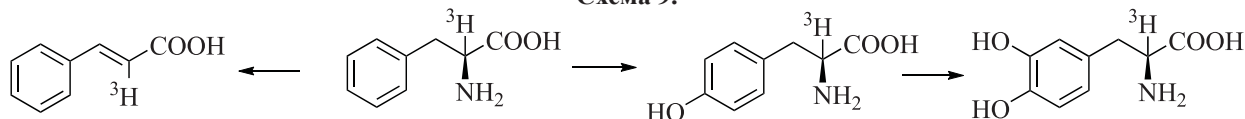
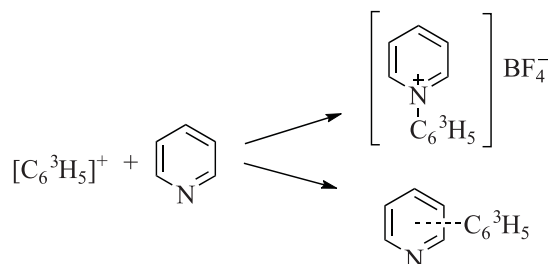


Схема 9.



В результате оказалось возможным получать ранее неизвестные в классической химии органические соединения (рис. 5) [128].

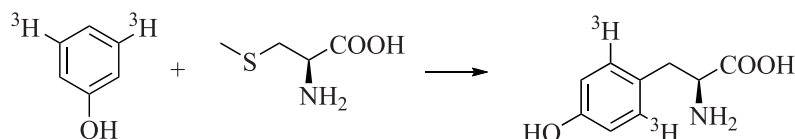
Таким образом, оказалось возможным разработать способы получения новых биологически активных соединений, меченных тритием, за счет прямого фенилирования атома азота в шестичленных гетероциклических соединениях:



Этим ядерно-химическим методом в одну стадию получены меченные тритием различные *N*-фенильные производные пиридина, хинолина, акридина, фенантридина и бензохинолина, многие из которых являются перспективными бактерицидными препаратами широкого спектра действия. Также имеются сведения об одностадийном получении фенильных ониевых производных элементов V–VII групп, меченных тритием. Ароматический фрагмент мог включать метокси, этокси, метильный, хлор, фтор и другие заместители (схема 11) [122–127, 128–131].

Все ион-молекулярные реакции проводили в запаянных стеклянных ампулах, в которые были помещены многократно меченные тритием ароматические соединения, немеченные нуклеофилы и кристаллы стабилизирующей соли (KBF₄, KClO₄, KI). Ампулы с реакционной смесью выдерживали для накопления продуктов реакции в количествах, достаточных для их надежного определения (не менее 30 сут), непрореагировавший меченый реагент отгоняли, а затем проводили выделение и идентификацию синтезированных меченых соединений. Для изучения влияния условий проведения ион-молекулярных реакций на выходы продуктов ядерно-химического синтеза их накопление осуществляли

Схема 10.



как в твердой (-196°C ; -5 и -10°C), так и в жидкой фазе при температуре $\sim 23^{\circ}\text{C}$ [122–127].

Основные недостатки при использовании этого подхода однотипны недостаткам, которые присущи методу Вильцбаха (рис. 5). Например, при изучении реакций с галогенпроизводными бензола оказалось, что атака фенол-катиона по неподеленной паре электронов атома галогена приводит к образованию галогенониевого катиона. Стабилизация возникшего катиона возможна в двух направлениях: стабилизация комплексным анионом с образованием ониевого соединения и фрагментация катиона с отщеплением одного из радикалов с образованием меченого субстрата. Кроме того, атака фенол-катиона может происходить также по бензольному кольцу в исходном соединении с образованием десятков различных фенолзамещенных изомеров (*o*-, *m*-, *p*-) фенолгалогенидов. Поэтому этим методом пользуются не часто.

3. ВВЕДЕНИЕ МЕТКИ ИЗОТОПНЫМ ОБМЕНОМ В РАСТВОРЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГАЗООБРАЗНОГО ДЕЙТЕРИЯ ИЛИ ТРИТИЯ

В предыдущем обзоре [1] рассматривалось введение метки в биологически активные соединения изотопным обменом при использовании как гетерогенных, так и гомогенных катализаторов.

При использовании метода гетерогенного изотопного обмена с газообразным тритием установлено, что основная часть метки включается в первые часы реакции [25]. Поэтому необходимо подбирать условия реакции, при которых насыщение активных центров металлов-катализаторов тритием происходит относительно медленно (использование частично дезактивированных катализаторов и проведение реакций при пониженном давлении трития). Большое влияние на степень изотопного обмена оказывают растворители. Молярные активности получаемых препаратов, как правило, низкие. Однако в ряде случаев (например, введение трития в ароматические соединения или в соединения, где возможна кето-енольная таутомерия), возникает возможность получения высокометченых соединений и этим методом.

При использовании гомогенных катализаторов в более ранних работах в основном приводились сведения, которые относились к иридиевым катализаторам [2–5, 128–150]. В результате исследований был выявлен целый ряд особенностей и закономерностей введения метки этим методом. Определены стабильность этих катализаторов, лучшие растворители (хлористый метилен, ацетон и тетрагидрофуран). Установлено, что метка в растворитель практически не включается, некоторые заместители сильно ингибируют изотопный обмен, двойные связи, винильные двойные и сопряженные ено-

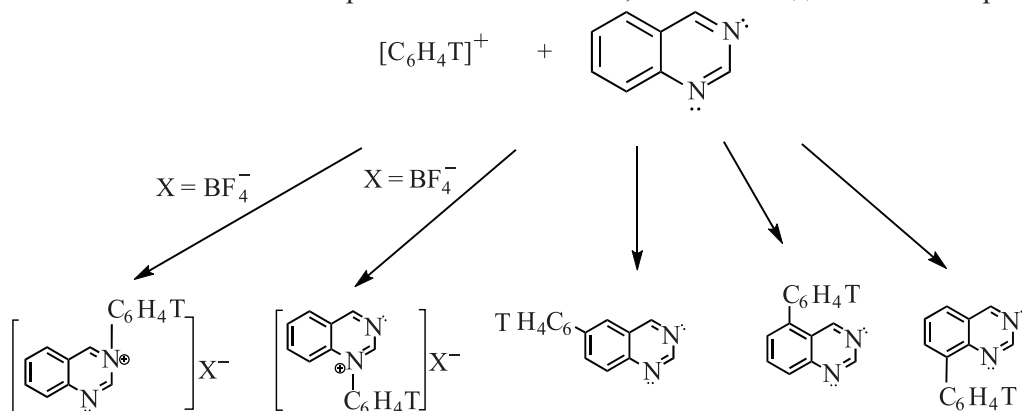
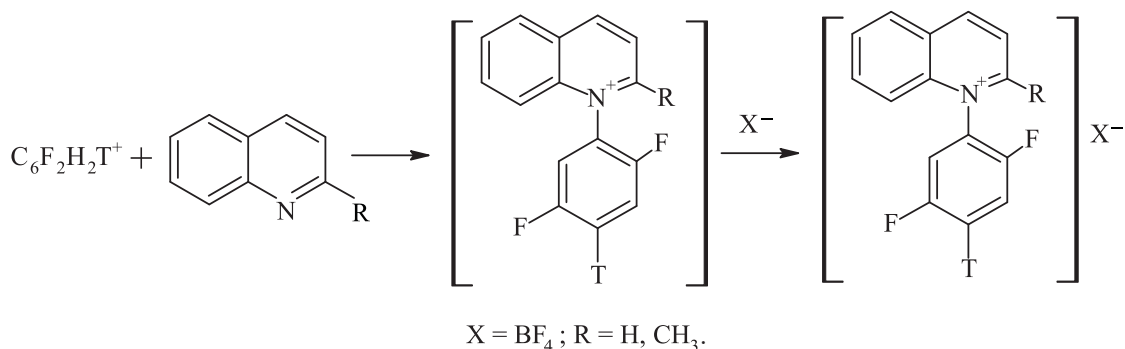


Рис. 5. Электрофильные реакции гетероциклической системой хинозолина с меченым фенол-катионом.

Схема 11.



вые связи гидрируются, а нитрогруппы, ароматические галоиды и насыщенные кетоны не восстанавливаются.

Поэтому здесь будет приведен данные только по гомогенному катализу на основе других металлов, а данные об иридиевых катализаторах будут приведены в основном, чтобы показать отличие их от катализаторов на основе других металлов, например, в плане распределения метки в молекулах органических соединений.

В последние годы особенно бурно развиваются работы, где в качестве гомогенных катализаторов используются комплексы родия, рутения, иридия, кобальта и железа [151–156]. Установлено, что при использовании гомогенных катализаторов молярная активность препаратов колеблется в широких пределах. Влияние оказывает природа как вещества, так и катализатора. Очевидно, от строения вещества и катализатора зависит вероятность образования комплекса между ними, что необходимо для включения дейтерия или трития при изотопном обмене.

Номенклатура изотопномеченных соединений постоянно расширяется. Тритий и дейтерий вводят в новые производные пиридина, стероиды, в производные анилина, нитрофенола, индолов, амидов и гетероциклических соединений [4, 135, 157–159]. Поэтому развитие этого направления продолжается постоянно. В настоящее время используют как фирменные катализаторы, так и катализаторы, которые готовят непосредственно перед проведением изотопного обмена [85].

Полученные данные показывают, что молярная активность меченых препаратов сильно зависит от строения соединений, их растворимости. Молярная

активность даже близких по строению соединений может отличаться в десятки раз [4, 82, 135]. Она могут быть меньше десяти и больше ста Ки/ммоль. Естественно, те же закономерности наблюдаются и при получении соединений, меченных дейтерием [142]. Так как растворить некоторые препараты в CH_2Cl_2 не удастся, изучается возможность использования других растворителей [83, 157–161].

Влияние стерических факторов при использовании гомогенных катализаторов можно проследить при введении трития в ароматические альдегиды [162, 163]. Методика проведения этой реакции не отличалась от традиционной. 3,5-Ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзальдегид (10 мг) и (1,5-циклооктадиен)(пиридин)(трициклогексилфосфин) иридий(I) гексафторфосфат (10 мг) в дихлорметане (2 мл) перемешивали в атмосфере газообразного трития (10 Ки) при 23°C, 16 ч. Молярная радиоактивность продукта 24 Ки/ммоль. Установлено, что метильные группы уменьшали включение трития в ароматическое кольцо на 19%, а *трет*-бутильные заместители в ароматическом кольце приводили к полному отсутствию метки в нем. Метка включалась только в формильную группу.

3.1 Использование катализаторов на основе железа

Удалось синтезировать целый ряд катализаторов, содержащих самые разные лиганды. В атмосфере водорода молекулы азота замещаются и возникают связи атома железа с водородом (схема 12) [152].

При использовании иридиевого катализатора дейтерий или тритий вводится в *о*-положения к заместителю в ароматическом кольце препарата, в то время как в присутствии катализатора на основе железа метка включается в *м*- и *п*-положения аро-

Схема 12.

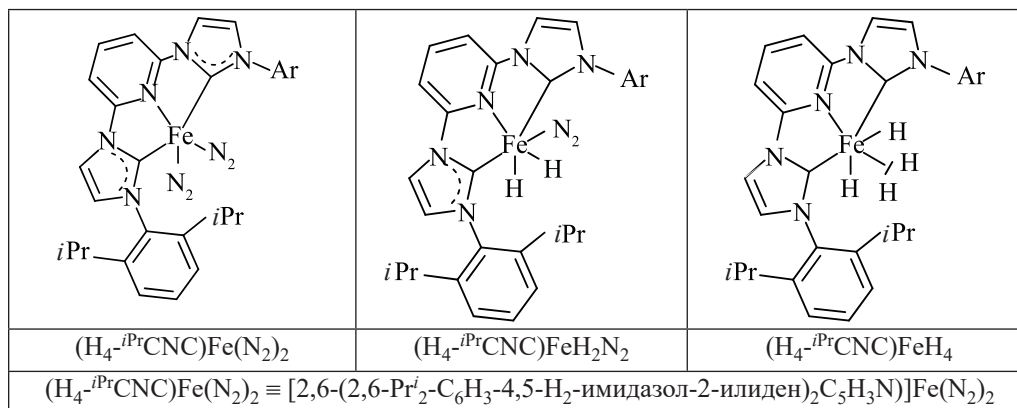
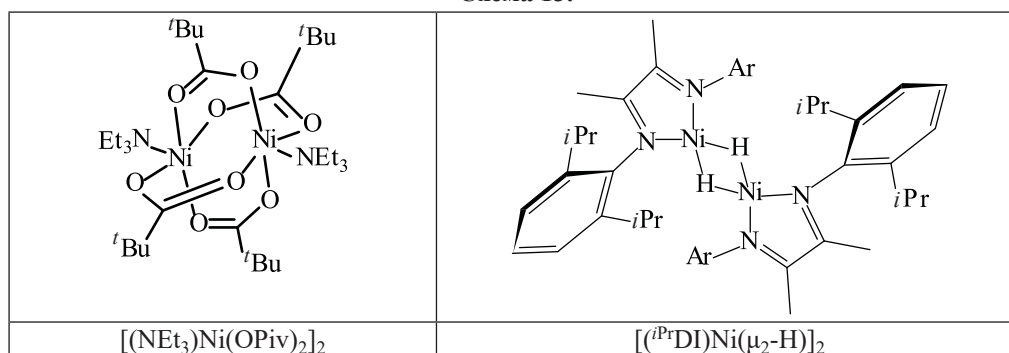


Схема 13.



матического кольца. При этом включение дейтерия в отличие от иридиевых катализаторов мало зависит от природы заместителя в ароматическом кольце. Поэтому катализаторы на основе железа в ряде случаев оказались значительно эффективнее при введении дейтерия и трития изотопным обменом (табл. 5) [151, 152].

Как видно из приведенных данных (табл. 5), $(\text{H}_4\text{-}^i\text{PrCNC})\text{Fe}(\text{N}_2)_2$ способствует включению трития, как правило, лучше, чем (1,5-циклооктадиен) (пиридин)(трициклогексилфосфин)иридий(I)гексафторфосфат. Достоинство $(\text{H}_4\text{-}^i\text{PrCNC})\text{Fe}(\text{N}_2)_2$ особенно заметно, когда *o*-положения к направляющей группе не содержат атомов водорода. В этом случае на иридиевом катализаторе включения изотопов водорода не происходит, в то время как катализатор на основе железа остается способен содействовать включению трития.

3.2. Использование никелевых катализаторов

Разработка гомогенных катализаторов на основе разных металлов позволяет увеличить количество препаратов, в которые можно ввести тритий, а так-

же изменить распределение метки в молекулах этих соединений. При использовании атомов иридия и железа это продемонстрировано особенно наглядно. Большое внимание при этом уделяется более доступным, стабильным и устойчивым в условиях реакции никелевым катализаторам (схема 13) [153].

Стандартная процедура получения *in situ* гидрида никеля $[(^i\text{PrDI})\text{Ni}(\mu_2\text{-H})]_2$ состояла в предварительном смешивании раствора 0.5 экв $[(\text{NEt}_3)\text{Ni}(\text{OPiv})_2]_2$, 1.0 экв $^i\text{PrDI}$ [*N,N*-бис(2,6-диизопропилфенил)-2,3-бутандиимина] и 6.0 экв $\text{HSi}(\text{EtO})_3$ в THF в течение 3 ч. В результате образуется раствор никелевого катализатора, который можно сразу же использовать. Активность катализатора сохраняется в течение нескольких дней при хранении в морозильной камере.

Изотопный обмен проводили при использовании раствора $[(^i\text{PrDI})\text{Ni}(\mu_2\text{-H})]_2$ в 0.2 мл THF, содержащего 25 мол% катализатора. В реакционную ампулу (1 мл) помещали 2–3 мг препарата, 0.15 мл THF и 50 мкл раствора никелевого катализатора. Ампулу замораживали жидким азотом, вакуумировали и заполняли газообразным тритием (1.0 Ки, 0.15 атм).

Таблица 5. Распределение трития при использовании катализаторов на основе иридия и железа

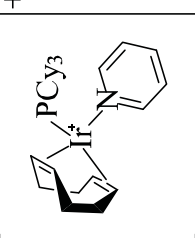
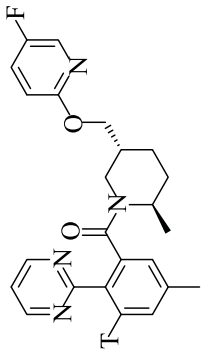
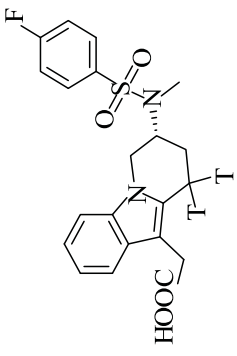
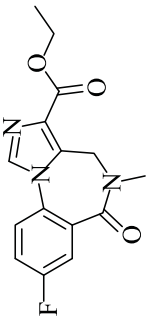
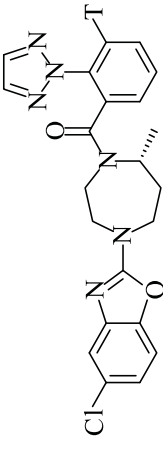
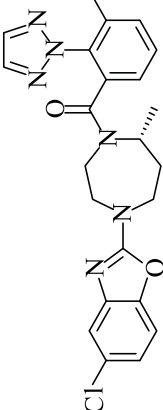
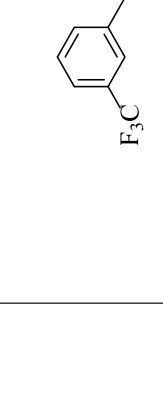
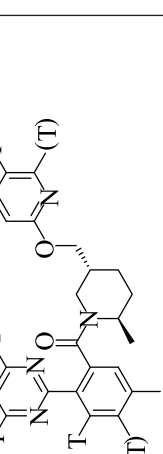
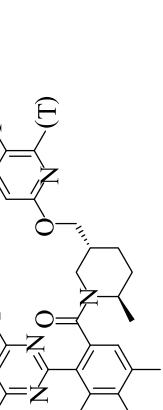
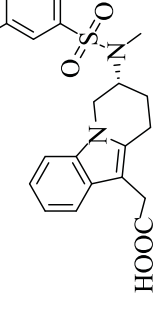
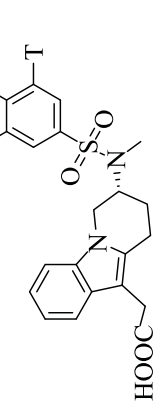
 (1,5-Циклооктадиен) (пиридин) (трициклогексилфосфин) иридий(I) гексафторфосфат, 7 мкмоль вещества, 1.2 Ки $^3\text{H}_2$ (0.15 атм), 0.5 мл CH_2Cl_2, 23°C, 16 ч	 МК-6096 16.9 Ки/ммоль	 МК-7246 5.5 Ки/ммоль	 Флумазенил трития нет
 Суворексант 15.3 Ки/ммоль	 Цинакалцет 22.2 Ки/ммоль	 Флумазенил 16.1 Ки/ммоль	 Цинакалцет 20.5 Ки/ммоль
 Суворексант 15.2 Ки/ммоль	 Цинакалцет 15.8 Ки/ммоль	 Флумазенил 16.1 Ки/ммоль	 Цинакалцет 20.5 Ки/ммоль

Таблица 6. Эффективность введения трития в присутствии $[(i\text{PrDI})\text{Ni}(\mu_2\text{-H})_2]$ (Ки/ммоль) [153, 164]

МК-6096 (23.3)	Варениклин (25.6)	МК-7622 (24.2)
МК-5395 (13.2)	Тропикамид (17.9)	Папаверин (20.9)
Эторикоксиб (18.0)	Фамциклоvir (1.9)	Иматиниб (2.7)

Реакционную смесь перемешивали при 23°C в течение 20–24 ч (табл. 6).

Молярная активность и распределение трития в молекулах зависят от природы препаратов. Установлено, что эффективность включения изотопов водорода зависит от того, донором или акцептором электронов являются заместители в ароматическом кольце препарата (приведена степень изотопного обмена в минуту):

	$2 \text{ мол } \% [(i\text{PrDI})\text{Ni}(\mu_2\text{-H})_2]$ $\xrightarrow{\text{THF, 1 атм } ^2\text{H}_2, 23^\circ\text{C}}$	
R = CH ₃	R = H	R = CF ₃
0.027	0.114	0.181

Дейтерирование происходило в 1.6 раза быстрее с 4-CF₃-замещенным пиридином по сравнению с пиридином. Напротив, относительная константа скорости H²/H-обмена в более богатом электронами 4-пиколине оказалась в два раза меньше, чем в пиридине. Таким образом, в более электронодефицитных положениях изотопный обмен происходит с большей вероятностью.

3.3. Использование катализаторов на основе кобальта

Для включения дейтерия не только в ароматическое кольцо, но и в алкильные заместители алкиларенов можно использовать различные кобальтовые комплексы (схема 14) [154–156, 164–166].

Реакции с кобальтовыми катализаторами проводили по следующей методике. Раствор алкиларена

Схема 14.

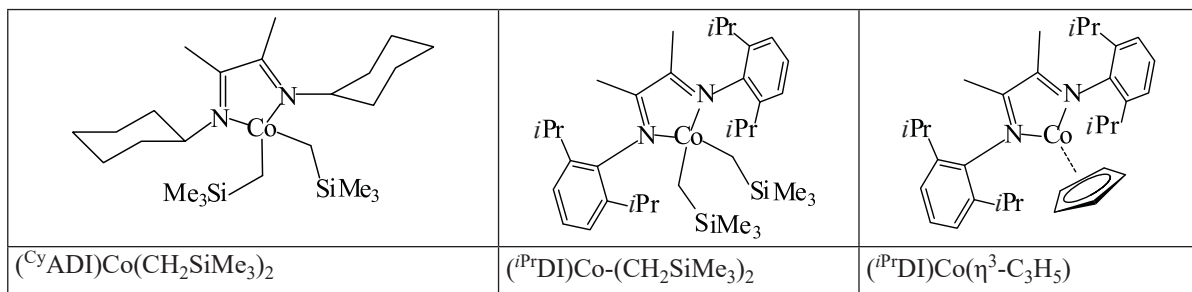
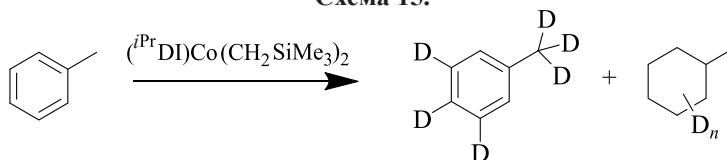


Схема 15.



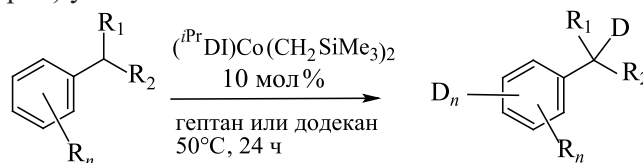
в додекане перемешивали с 5 мол% катализатора при 4 атм 2H_2 в течение 24 ч при нагревании. При этом включение дейтерия происходило в несколько положений молекулы алкиларена. Наибольшая степень включения при использовании $(^{Cy}ADI)Co(CH_2SiMe_3)_2$ наблюдалась у бензиловых связей C–H (>95%), но *m*- и *n*-положения также были дейтерированными (11 и 14% соответственно). Наблюдалось также восстановление арена (12%) до метилциклогексана. Из этих данных очевидно, что $(^{Cy}ADI)Co(CH_2SiMe_3)_2$ предпочтительно активирует бензильные $C(sp^3)$ –H положения (табл. 7).

При использовании $(^{iPr}DI)Co(CH_2SiMe_3)_2$ также наблюдались высокие уровни (>95%) включения дейтерия в бензильные C–H-связи с меньшим восстановлением арена (8%) (схема 15).

При использовании $(^{iPr}DI)Co(\eta^3-C_3H_5)$ изотопный обмен измерялся несколькими процентами, а гидрирование вообще не происходило (табл. 7).

Установлено, что на изотопный обмен в присутствии $(^{iPr}DI)Co(CH_2SiMe_3)_2$ влияют как природа заместителя, так и стерические факторы (табл. 8).

Электронодонорные заместители повышают степень обмена, а объемные группы (как заместители, так и алкильные группы, в которые вводится дейтерий) уменьшают степень обмена:



При использовании кобальтовых катализаторов оказалось возможным вводить дейтерий изотопным обменом с протием, входящим в хиральный центр молекулы алкиларена, при сохранении последнего (табл. 9).

Реакции проводят с 0.55 ммоль алкиларена, 10 мол% $(^{iPr}DI)Co(CH_2SiMe_3)_2$ и 1 атм 2H_2 в 0.55 мл гептана при 50°C в течение 24 ч. Процент включения дейтерия при разных атомах углерода указан в табл. 9. Влияние этой реакции на сохранение исходного строения алкиларена проводили методом хиральной газовой хроматографии.

Сохранение исходного строения субстрата при введении дейтерия указывает на то, что изотопный

Таблица 7. Распределение дейтерия при использовании кобальтовых комплексов [164–166]

Катализатор	Условия	Распределение метки			
		изотопный обмен			гидрирование
		% CH ₃	% <i>m</i> -	% <i>n</i> -	
$(^{Cy}ADI)Co(CH_2SiMe_3)_2$	5%, 4 атм 2H_2 , 80°C	>95	11	14	12
$(^{iPr}DI)Co(CH_2SiMe_3)_2$	10%, 1 атм 2H_2 , 50°C	>95	11	15	8
$(^{iPr}DI)Co(\eta^3-C_3H_5)$	5%, 4 атм 2H_2 , 80°C	6	0	0	0

Таблица 8. Влияние стерических факторов и природы соединений на эффективность изотопного обмена и степень замещения дейтерием в его ароматическом и алкильном фрагментах

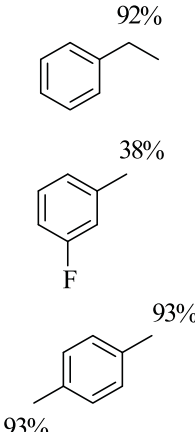
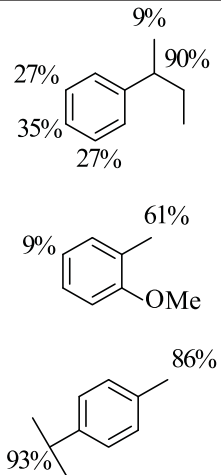
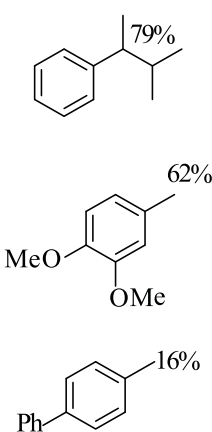
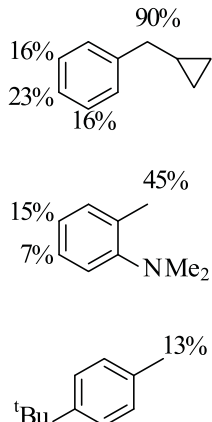
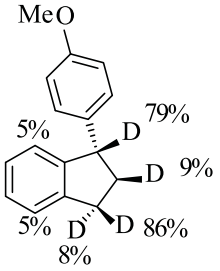
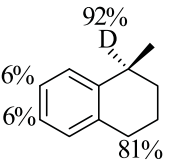
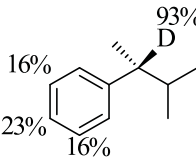
			
---	---	--	---

Таблица 9. Введение дейтерия в оптически активные соединения

					
Оптическая чистота препарата до и после введения метки, %		метки, %			
Немеченый	>98	92	72		
Меченый	>98	92	72		
Отношение	>98%	>98%	>98%		

обмен осуществляется за счет внутримолекулярного (S_Ei) механизма электрофильного замещения, (схема 16).

Важно отметить в связи с этим, что в данной работе при обработке бензилциклопропана (табл. 8) газообразным дейтерием не наблюдается раскрытия циклопропанового кольца. Это указывает на то, что механизм активации связей $C(sp^3)-H$ не радикальный.

4. ВВЕДЕНИЕ МЕТКИ ИЗОТОПНЫМ ОБМЕНОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРИТИЕВОЙ ИЛИ ДЕЙТЕРИЕВОЙ ВОДЫ

Многие из перечисленных в предыдущем разделе катализаторов применимы и при использовании в качестве источника изотопа водорода дейтериевой или тритиевой воды. Это относится к гомогенным и гетерогенным катализаторам. Но в отличие от использования реакций, которые проходят в атмосфере газообразных дейтерия и трития, реакции с дейтериевой или тритиевой водой в ряде случаев могут происходить только при использовании посредников [167–170]. Появление этих меченых посредников повышает эффективность включения дейтерия и трития в искомое соединение.

4.1. Распределение дейтерия и трития в молекулах биологически активных соединений при изотопном обмене без использования катализаторов

Введение метки за счет изотопного обмена с тритиевой водой, если вещество выдерживает нагревание и среды с высокими значениями pH, можно эффективно проводить и в отсутствие катализаторов [171–173].

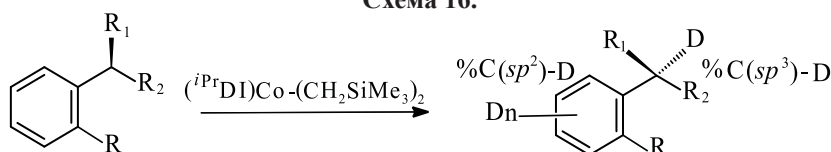
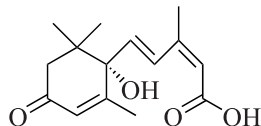
Схема 16.

Таблица 10. Эффективность изотопного обмена между дейтериевой водой и абсцизовой кислотой в зависимости от температуры и времени реакции.^a Используемое основание – триэтиламин

² H	Температура, °C (время, мин)		
	110 (30)	160 (15)	200 (10)
0	91.06	69.12	45.42
1	6.27	15.97	25.29
2	2.98	8.85	9.72
3	0	4.11	6.64
4	0	1.87	6.14
5	0	0.12	2.73
6	0	0	2.33
7	0	0	1.60
8	0	0	0.19
Σ	0.11	0.54	1.30

^a Приведено содержание изотомера в дейтерированном препарате. Σ – среднее количество атомов дейтерия в молекуле вещества. То же в табл. 11.

Например, при введении трития в абсцизовую кислоту оказалось, что это полиненасыщенное соединение может выдержать высокие температуры даже в щелочных условиях [174]:



В качестве основания использовали Et₃N или диизопропилэтиламин (табл. 10, 11).

По данным масс-спектропии, основная часть дейтерия включалась в кольцевую часть молекулы абсцизовой кислоты. Кроме α-положений к кетогруппе часть дейтерия включается в метильные группы.

При введении трития в абсцизовую кислоту ³H₂O получали восстановлением PdO и 5% PdO/BaSO₄ в диоксане газообразным тритием. Затем диоксан и тритиевую воду перегоняли в ампулу, в которой находилась абсцизовая кислота. Ампулу заполняли аргоном, вносили диизопропилэтиламин и запаивали. Реакцию вели 20 мин при 220°C. После очистки методом ВЭЖХ выход абсцизовой кислоты составил 50%, молярная активность – 30.5 Ки/ммоль.

Изотопный обмен с тритиевой водой можно также проводить при кислотном катализе (³HNO/AlCl₃, H₃PO₄/BF₃, HCl, трифторуксусная кислота и др.) [4, 175, 176] и при использовании кислот Льюиса [177–179]. Смесь BF₃/Et₂O/³H₂O, BF₃/³H₃PO₄ позволяет

Таблица 11. Зависимость эффективности изотопного обмена между дейтериевой водой и абсцизовой кислотой от температуры и времени реакции. Используемое основание – диизопропилэтиламин

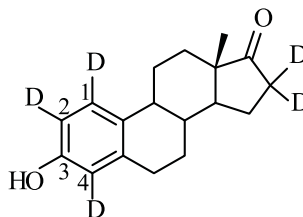
² H	Температура, °C (время, мин)			
	200 (10)	200 (30)	220 (10)	220 (20) преп. ^a
0	39.73	8.32	2.51	5.85
1	28.79	29.42	13.06	18.64
2	9.11	30.87	24.74	29.79
3	6.51	16.95	19.59	25.29
4	6.37	9.18	16.62	13.93
5	5.22	3.42	12.27	4.34
6	3.17	1.04	6.62	1.57
7	0.99	0.75	2.65	0.50
8	0.16	0.08	1.42	0.14
Σ	1.45	2.08	3.25	2.45

^a Препаративное получение дейтерированного препарата.

включать в ароматические соединения от 40–60% метки в пересчете на молярную активность тритиевой воды [178, 179].

Оказалось, что условия реакции могут влиять на распределение изотопа водорода в молекуле биологически активного соединения. Например, при введении дейтерия в стероид при разном составе реакционной смеси распределение изотопа водорода было разным [180].

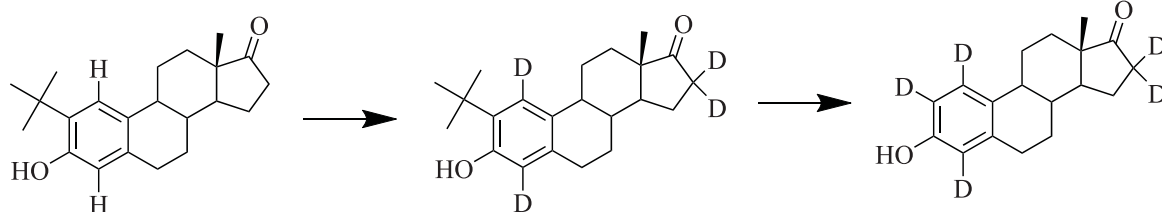
При введении дейтериевой метки в эстрон при кислотном катализе в присутствии 0.5–1.0 экв *трет*-бутанола включение изотопной метки происходило во все свободные положения ароматического фрагмента эстрогена и в α-положения к кетогруппе [180]:



²H₂O, CF₃COO²H (50 : 50),
(CH₃)₃COH (0.5–1.0 экв),
кипение, 24 ч

В отсутствие *трет*-бутанола включение дейтерия в 1-положение не происходило. Причиной дополнительного включения дейтерия оказалось образование неустойчивого *трет*-бутильного производного в 2-положении эстрогена, с одновременным включением дейтерия в 1- и 4-положения молекулы эстрогена (схема 17).

Схема 17.



На заключительной стадии реакции катион дейтерия разрушает *трет*-бутильное производное эстрона с отщеплением 2-метилпропена, в результате происходит включение дейтерия во второе положение в ароматическом фрагменте эстрона.

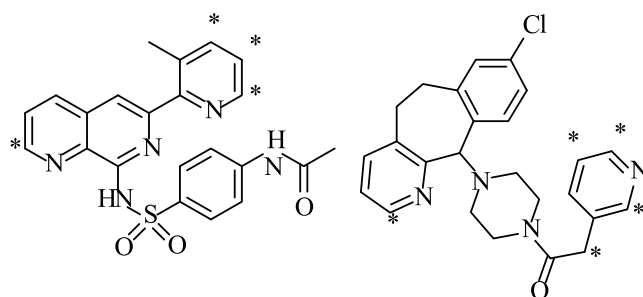
4.2. Распределение изотопов водорода в молекулах биологически активных соединений при изотопном обмене в присутствии гетерогенных катализаторов

Для работы со 100%-ной тритиевой водой обычно применяют гетерогенные катализаторы, которые устойчивы к радиолизу и тем самым не создают дополнительных трудностей при выделении меченых препаратов из реакционных смесей [181–184]. Есть данные о получении этим методом целого ряда стероидов (молярные радиоактивности от 5.4 до 11.0 Ки/ммоль), сахаров (6.5–7.0 Ки/ммоль), гиббереллинов (4.9–5.4 Ки/ммоль), фузикоцина Н (10.8 Ки/ммоль) [25, 182, 185], т.е. данный метод применим для введения метки практически в любое соединение. Однако условия проведения реакции необходимо корректировать с учетом устойчивости препаратов. Ряд соединений, такие как доксорубин, FK-506 и ципрофлоксацин, имеют выходы ниже 10%, но, тем не менее, количества меченых препаратов оказываются достаточными для проведения полного цикла биологических исследований (схема 18).

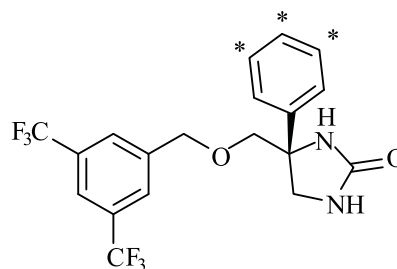
Изотопный обмен с тритиевой водой можно проводить, используя катализаторы на основе палладия, платины, никеля, родия, рутения [186–190]. При проведении реакций изотопного обмена с тритиевой водой при использовании этих катализаторов молярные активности препаратов составляли, как правило, 15–30% от молярной активности тритиевой воды.

При изотопном обмене с тритиевой водой в присутствии никеля Реня практически вся метка обна-

руживается в ароматических фрагментах органического соединения [187]:



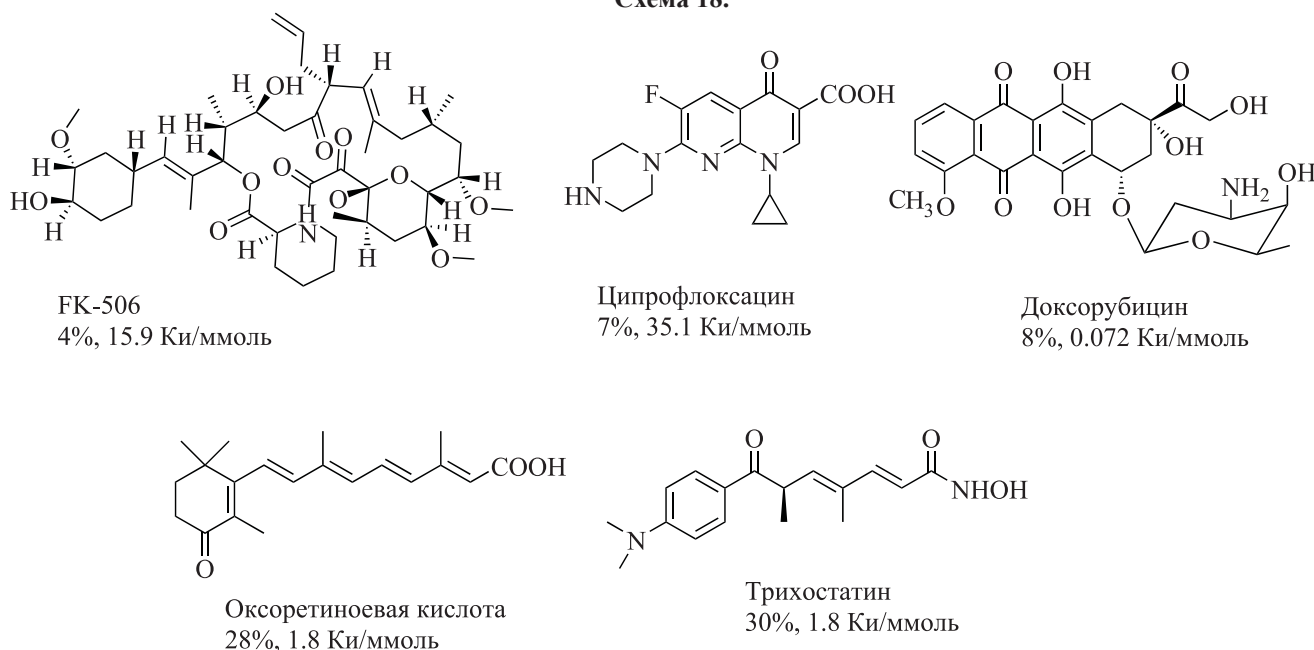
При нагревании тритиевой воды и раствора вещества в диглиме с платиновой чернью или 5% Pt/C молярная радиоактивность вещества составляла от 10 до 60% от молярной радиоактивности тритиевой воды [25, 190, 191]. И в этом случае вся метка включается в ароматический фрагмент органического соединения:



Также установлено, что при использовании смеси Pt/C и Pd/C наблюдается синергетический эффект, когда включение изотопов водорода оказывалось выше, чем включение изотопов водорода при раздельном использовании этих катализаторов.

Кроме тритиевой воды, в качестве доноров трития могут быть использованы: муравьиная кислота и ее соли, триэтилсилан, гидразин, циклогексен, тетрагидрохиолин. Инициирование изотопного обмена этим методом можно осуществлять не только нагреванием, но и другими способами, например, микроволновым облучением реакционной смеси [192, 193].

Схема 18.



4.3. Распределение дейтерия и трития в молекулах биологически активных соединений при изотопном обмене в присутствии гомогенных катализаторов

Для введения изотопов водорода изотопным обменом с тритиевой или дейтериевой водой можно использовать относительно несложные гомогенные катализаторы, например, $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$. При этом удавалось ввести метку в самые разнообразные соединения (рис. 6) [142–144, 194–196].

При использовании катализаторов более сложного строения (раздел III.1.), применяя тот или иной катализатор, можно получить препарат не только с необходимым содержанием изотопа водорода, но и с необходимым для дальнейшего использования распределением метки в молекулах этого соединения (DG – направляющая группа) (схема 19) [165].

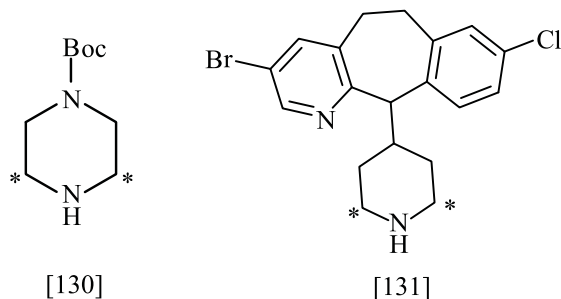


Рис. 6. Распределение изотопа водорода в соединениях, меченных в присутствии $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$.

4.4. Использование рутениевых комплексов для асимметрического восстановления кетонов и иминов

Получение оптически активных меченых соединений подразумевает как сохранение конформации в результате введения трития или дейтерия [197], так и изменение конформации, например, когда ставится задача введения метки с одновременным превращением *L*-аминокислоты в *D*-аминокислоту [198]. Большой интерес также вызывает возможность образования хиральных центров в результате восстановления двойных связей в присутствии асимметрических реагентов [199]. В качестве лигандов для синтеза рутениевых катализаторов можно использовать (1*R*,2*R*)-(+)-1,2-дифенил-1,2-этанdiamин и (1*S*,2*S*)-(–)-1,2-дифенил-1,2-этанdiamин, в которых одна из аминогрупп связана с $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-CH}_3$ или SO_2CH_3 . В рутениевый комплекс также входит алкилзамещенный бензол (схема 20).

При восстановлении кетонов оптическая чистота достигала 92–99%, иминов – 77–96% [169, 170, 200–202].

4.5. Использование посредников для активации изотопного обмена

Нередко включение метки происходит не непосредственно при взаимодействии протонов молекул органического соединения с активированными ча-

Схема 19.

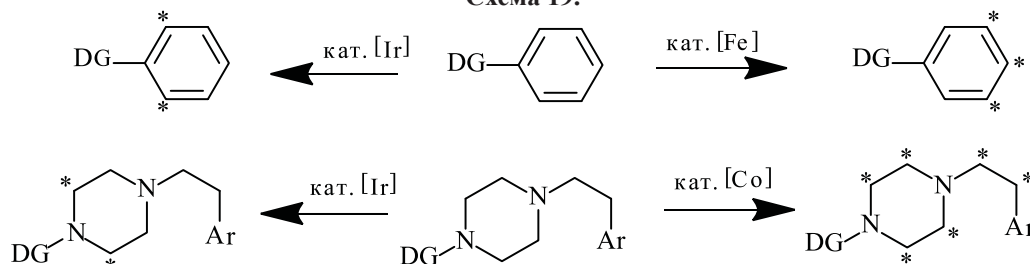
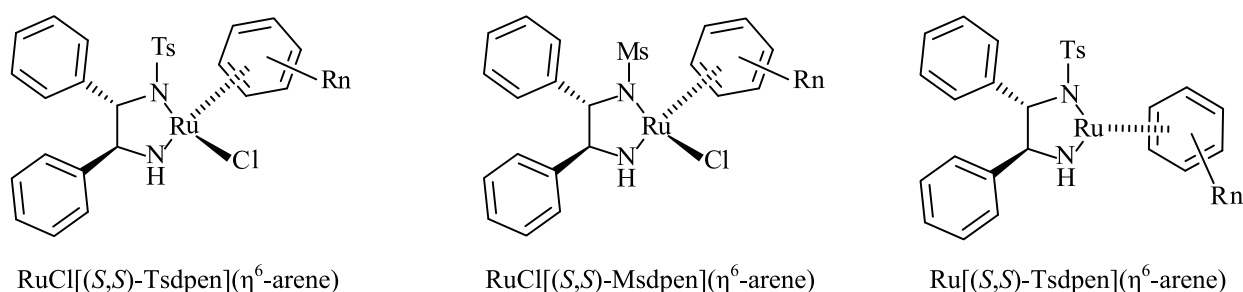
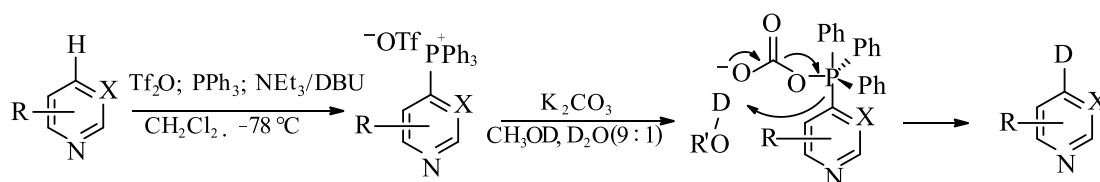


Схема 20.



Ts = $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-CH}_3$; Ms = SO_2CH_3 ; Rn = 1- CH_3 , 4- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 1,3,5- $(\text{CH}_3)_3$ или 1,2,3,4,5,6- $(\text{CH}_3)_6$

Схема 21.



стициями, генерируемыми катализатором при взаимодействии с газообразными изотопами водорода или дейтериевой и тритиевой водой, а при участии посредников. Этим методом пользуются, как правило, при необходимости дополнительного иницирования процесса введения метки при изотопном обмене между источником дейтерия или трития и веществом.

4.5.1 Использование трифенилфосфина

Изотопный обмен с производными пиридина и диазина может быть инициирован трифенилфосфином (X – атом азота или углерода) (схема 21) [193].

Сначала получают трифенилфосфиновые производные пиридина и диазина, используя последовательное добавление Tf_2O , PPh_3 , NEt_3 или DBU в CH_2Cl_2 или EtOAc . Затем проводят обмен трифенилфосфинового фрагмента на тритий или дей-

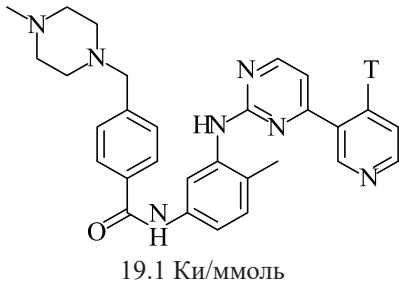
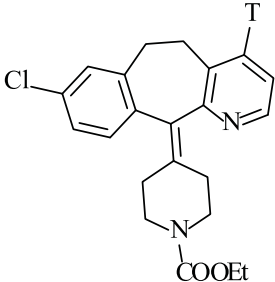
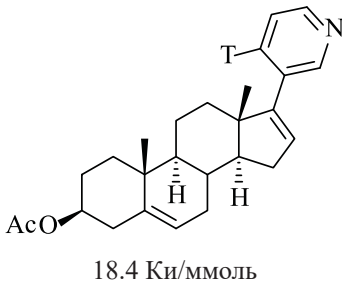
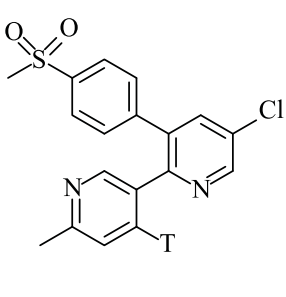
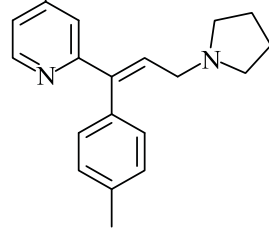
терий реакцией со смесью меченных метанола и воды. Обычно $\text{CH}_3\text{O}^3\text{H}$ получали при обработке раствора MeOH в THF 1 Ки $^3\text{H}_2$ (давление 0,13 атм.) в присутствии Pd/C. Раствор меченого метанола в THF добавляли к фосфониевой соли и карбонату. Реакцию вели 3–15 ч. В результате образуется Ph_3PO [203–205], а изотопы водорода селективно включаются в 4-положение пиридинов и диазинов (табл. 12).

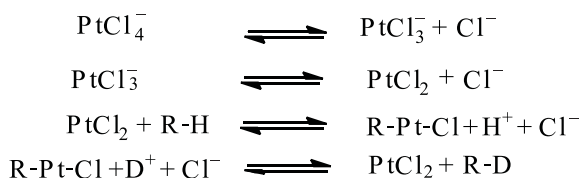
4.5.2 Использование катализаторов на основе Pt(II)

Изотопный обмен с тритиевой водой в присутствии K_2PtCl_4 обычно проводят при нагревании в присутствии минеральных кислот [25, 206].

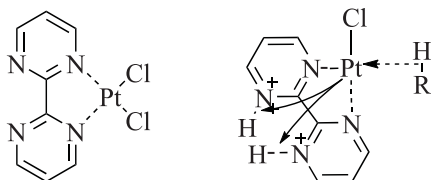
Механизм дейтерирования алканов в присутствии катализатора на основе Pt(II) можно представить следующим образом:

Таблица 12. Получение меченных тритием пиридинсодержащих лекарственных соединений с использованием трифенилфосфина.

 19.1 Ки/ммоль	 21.1 Ки/ммоль	 18.4 Ки/ммоль
 27.5 Ки/ммоль		 10.6 Ки/ммоль



При использовании K_2PtCl_4 изотопный обмен между группой C–H вещества и дейтериевой водой может происходить только в кислых условиях, при которых сильно замедлен процесс диспропорционирования двухвалентной платины и, следовательно, дезактивации катализатора. Эта проблема была минимизирована при использовании комплекса PtCl_2 с бипиридином и $\text{CF}_3\text{COO}^-\text{H}$ в качестве дейтерированной кислоты. Бипиридиновый лиганд помогал избежать дезактивации катализатора при проведении реакции. При низких значениях pH молекулы бипиридина протонируются, что способствует сдвигу электронной плотности от металла к лиганду [206, 207]:



В результате связь C–H ослабевает, и обмен протия на дейтерий становится более вероятным.

В дальнейшем было разработано множество других катализаторов с подобными структурами, которые помогали избежать дезактивации катализатора при проведении реакции (схема 22) [208].

4.5.3 Использование Et_3B и DTBHN

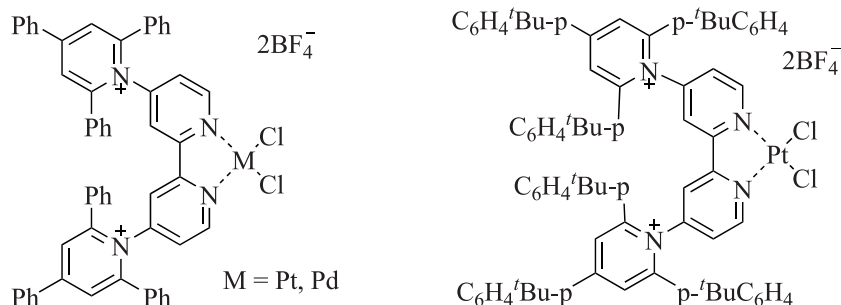
Поскольку связь O–H в молекуле воды инертна, предпринимались попытки получить более реакционноспособный посредник для включения дейтерия или трития при использовании молекул воды. Одной из таких попыток можно считать активацию реакции с дейтериевой или тритиевой водой при использовании триэтилборана (Et_3B) или ди-*трет*-бутилгипонитрита (DTBHN) [209–213].

Для проведения этой реакции были предложены две основные методики.

Et_3B (0.75 мл 2 М раствора в бензоле, 1.5 ммоль), додекантиол (50 мкл 0.1 М раствора в бензоле, 0.01 экв, 5 мол%) смешивали с раствором иодпроизводного (0.5 ммоль) в 4 мл бензола и вносили $^2\text{H}_2\text{O}$ (27 мкл, 1.5 ммоль). Сухой воздух (100 мл в течение 2 ч, 50 мл/ч) пропускали под давлением. Реакцию вели при перемешивании 1 ч.

К раствору Et_3B (0.75 мл 2 М раствора в бензоле, 1.5 ммоль), додекантиола (50 мкл 0.1 М раствора в бензоле, 1 мол%), иодпроизводного (0.5 ммоль) и $^2\text{H}_2\text{O}$ (27 мкл, 1.5 ммоль) в 2.75 мл бензола в течение

Схема 22.



2 ч при 60°C прибавляли DTBHN (87 мг, 0.5 ммоль) в 1 мл бензола. Реакцию вели при перемешивании еще 1 ч при 60°C.

В результате рассмотрения нескольких альтернатив был предложен радикальный механизм для этой реакции [214–216]. Оптимизацию процедуры проводили с 4-иод-1-тозилпиперидином [217]. В качестве посредника использовали додекантиол, который в результате ряда реакций взаимодействовал с дейтериевой водой с образованием $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{S}^2\text{H}$. В качестве инициатора и реагента для переноса цепи были выбраны Et_3B и DTBHN.

В отсутствие посредника включение дейтерия достигало лишь 32%. Использование 1 мол% додекантиола значительно увеличивало выход и включение дейтерия (табл. 13) [217–219].

При использовании в качестве инициатора сухого воздуха, а в качестве посредника – 1 мол% додекантиола получены следующие результаты (табл. 14).

Как и следовало ожидать, при реакциях такого рода радикал из первичного иодистого алкила менее устойчив, чем при деиодировании вторичных или третичных иодистых алкилов (табл. 14). Поэтому при дейтерировании первичных иодистых алкилов

образуется меченое соединение с более низким выходом (43%) [220].

При исследовании реакционной активности ряда вторичных алкилиодидов использовали молекулы этих соединений, в состав которых входили различные заместители (различные функциональные группы) (табл. 14). Деиодированный продукт образовывался с выходами 73–93% и с высокими уровнями включения дейтерия (80–96%). Таким образом, наличие функциональных групп (амиды, лактоны, силиловый эфир, бензильные и аллильные системы), содержащих связи C–H, которые, как считается, склонны к взаимодействию с тиольным радикалом, мало сказывается на выходе искомого соединения. Аналогичные результаты были получены с третичными иодидами (табл. 14), но с более значительным колебанием уровня включения дейтерия (77–96%).

Механизм процесса деиодирования можно представить следующим образом. Цепная реакция начинается с образования этильного радикала, генерируемого реакцией Et_3B с кислородом (стадия иницирования). Этот этильный радикал отщепляет атом иода, образуя алкильный радикал. Взаимодействие алкильного радикала с додекантиолом- ^2H дает дей-

Таблица 13. Оптимизация радикального деиодирования

$\text{Ts}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \end{array} \text{I} \xrightarrow[\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH, DTBHN}]{\text{Et}_3\text{B, } ^2\text{H}_2\text{O (3 экв),} \text{бензол, 60 } ^\circ\text{C, 3 ч,}} \text{Ts}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \end{array} ^2\text{H}$		
Количество катализатора, мол%	Выход, %	Включение дейтерия, %
0	6	32
1	71	82
2	89	89
5	88	92
10	77	93

Таблица 14. Влияние природы иодсодержащего соединения на радикальное замещение иода на атом дейтерия (Et_3B 3 экв, $^2\text{H}_2\text{O}$ 3 экв, бензол, 23°C , 3 ч)^a

89 (92)	87 (95)	82 (91)	85 (85)
78 (96)	91 (94)	78 (83)	73 (93)
79 (77)	93 (96)	43 (91)	84 (96)

^a Указан выход, % (в скобках – включение дейтерия, %).

терированный продукт и генерирует $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{S}^\bullet$. Реакция последнего с Et_3B поддерживает цепной процесс образованием радикала $\text{Et}^\bullet$:

1. $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH} + \text{Et}_3\text{B} \rightarrow n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{SBEt}_2 + \text{Et-H}$
2. $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{SBEt}_2 + ^2\text{H}_2\text{O} \rightarrow n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{S}^2\text{H} + \text{Et}_2\text{BO}^2\text{H}$
3. Et_3B (воздух), или $\text{DTBHN} \rightarrow \text{Et}^\bullet$
4. $\text{R-I} + \text{Et}^\bullet \rightarrow \text{R}^\bullet + \text{Et-I}$
5. $\text{R}^\bullet + n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{S}^2\text{H} \rightarrow \text{R-H} + n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{S}^\bullet$
6. $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{S}^\bullet + \text{Et}_3\text{B} \rightarrow n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{SBEt}_2 + \text{Et}^\bullet$

Таким образом, разработан метод получения в мягких условиях дейтерированных соединений из иодистых алкилов по механизму радикального замещения с использованием $^2\text{H}_2\text{O}$ в качестве источника дейтерия. Метод оказался применим для иодсодержащих соединений, имеющих фрагменты с широким спектром функциональных групп. Использование этого метода позволило получить монодейтерированные продукты с хорошими выходами и высоким уровнем включения дейтерия.

4.5.4 Использование катализаторов переноса водорода

К специфическим методам введения метки с участием дейтериевой или тритиевой воды отно-

сится использование катализаторов, активируемых светом (схема 23) [167,168].

Эти катализаторы позволяют вводить изотопы водорода даже в алифатические фрагменты органических соединений. Поэтому представляет интерес предложенный способ, позволяющий проводить изотопный обмен между $^2\text{H}_2\text{O}$ или $^3\text{H}_2\text{O}$ и протонами при алифатических углеродах, находящихся в α -положениях к аминогруппам (схема 24) [167, 168].

Распределение метки при использовании этого метода отличается от перечисленных ранее методов ($\bullet$ – положение метки при использовании катализаторов на основе иридия и железа, * – при использовании фотокатализаторов):

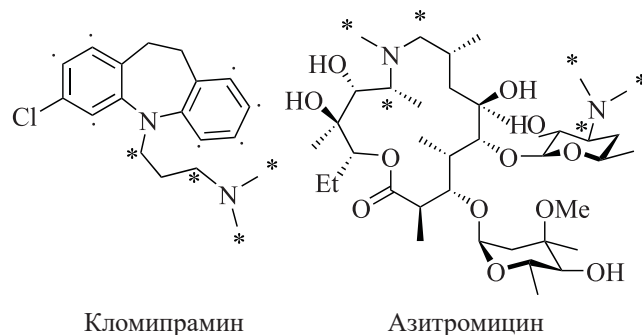
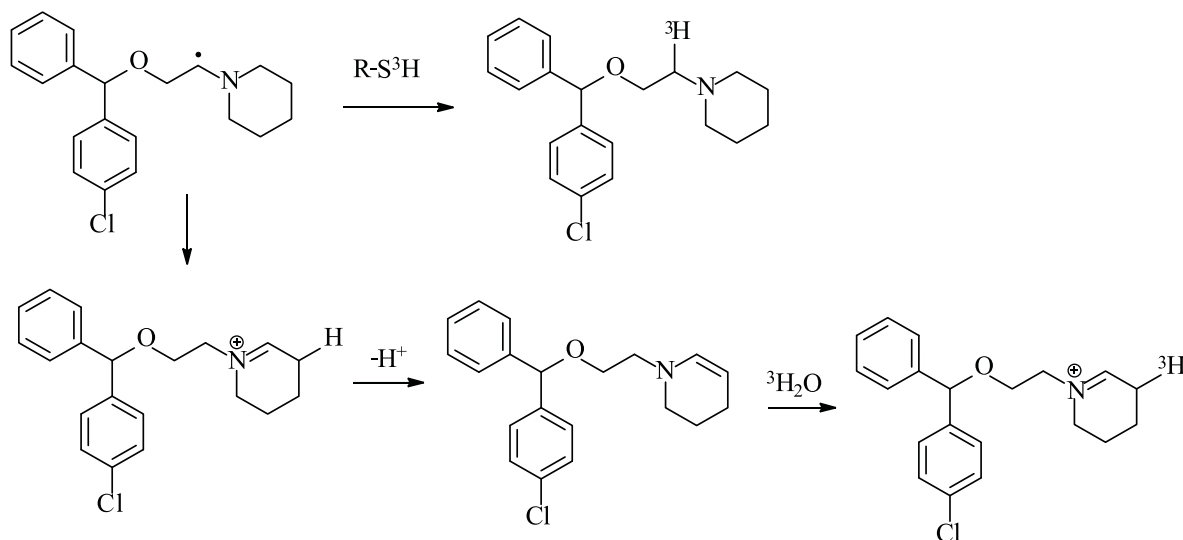


Схема 26.



В качестве растворителя при работе с тритием лучшим оказался NMP. Высокомеченную тритиевую воду получали реакцией 1.0 Ки $^3\text{H}_2$ с PtO_2 . Выход тритиевой воды 61% (0.51 Ки, 8.8 ммоль). Естественно, реакции с тритием проводили в меньших масштабах (табл. 16).

5. ВВЕДЕНИЕ ТРИТИЕВОЙ МЕТКИ БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

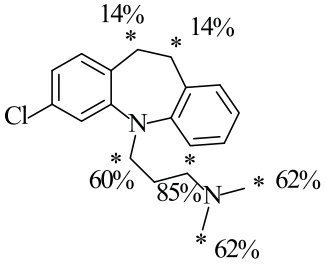
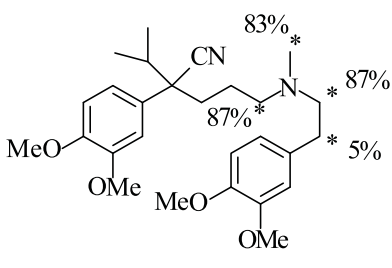
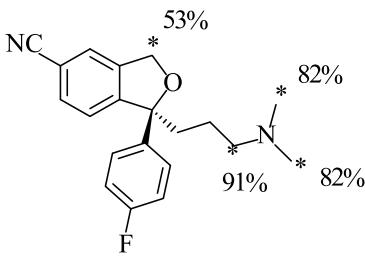
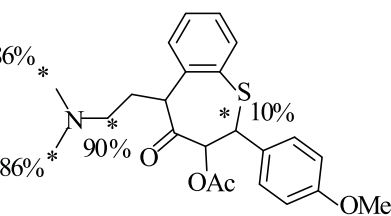
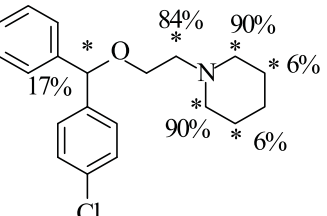
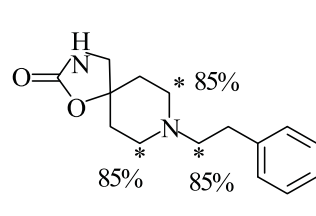
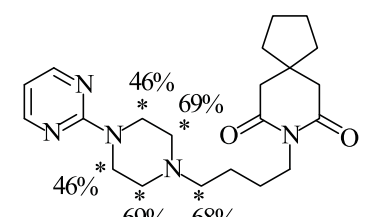
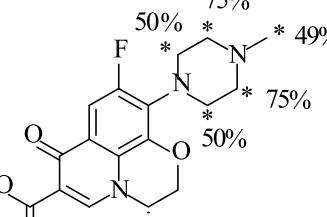
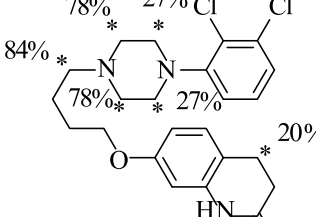
Реакции без использования растворителя можно разделить на следующие группы: оба реагента, нанесенные на носитель, являются нелетучими соединениями; один из реагентов находится в газовой фазе, а второй – нелетучее соединение; оба реагента находятся в газовой фазе.

Классические топохимические реакции, когда оба реагента, нанесенные на носитель, – нелетучие соединения, для получения меченых соединений непригодны. Случай, когда оба реагента находятся в газовой фазе, для введения дейтерия или трития можно использовать, но такие работы имеют прежде всего теоретический аспект. Они в основном используются для изучения механизма реакции.

Например, при исследовании реакций этилена и газообразного водорода на цеолитах рассматривали условия гидрирования этилена без участия металлов-катализаторов. При этом установлено, что, несмотря на то, что связи в молекулах как H_2 , так и C_2H_4 при адсорбции на цеолите ослабевают, они не реакционноспособны [221]. В то же время при одновременном присутствии H_2 и этилена, даже при

комнатной температуре, образуется C_2H_6 в измеряемых количествах [221]. Полученный результат позволил сделать вывод, что сила кислот Бренстеда на поверхности цеолита может быть решающим фактором, определяющим эффективность восстановления C_2H_4 . Степень восстановления C_2H_4 четко коррелировала со способностью цеолита образовывать кислотные центры Бренстеда. Реакция C_2H_4 с активированным на кислотных центрах Бренстеда водородом имела самый низкий активационный барьер, и ее протекание наиболее вероятно при этих условиях [222–224]. Следовательно, как активация C_2H_4 на кислотных центрах Бренстеда, так и гетеролитическая диссоциация H_2 на атомах алюминия являются двумя критическими процессами, за счет которых происходит гидрирование ненасыщенных соединений. В целом результаты, представленные в работе [221], имеют большое теоретическое значение: они продемонстрировали важную роль кислотных центров Бренстеда для реализации процессов, связанных с взаимодействием молекулярного водорода с органическими соединениями. Относительно низкая активность, проявляемая при гидрировании C_2H_4 на цеолитах с различными соотношениями Si/Al, обусловлена небольшим количеством и низкой реакционной способностью активных центров, на которых может осуществляться гетеролитическая диссоциация молекул водорода, адсорбированных на поверхности носителя. В тех же случаях, когда цеолит с нанесенным на него веществом содержит переходные металлы, способ-

Таблица 15. Выход и содержание дейтерия в соединениях, содержащих алкиламины.

 Кломипрамин 4Cz-IPN, выход 76%, 7.22 ²H на молекулу	 (±)-Верапамил 4Cz-IPN, выход 84%, 6.06 ²H на молекулу	 (+)-Эсциталопрам 4Cz-IPN, выход 71%, 7.76 ²H на молекулу
 (+)-цис-Дилтиазем Ir[F-(CH₃)ppy]₂(dtbbpy)PF₆, выход 84%, 7.05 ²H на молекулу	 (±)-Клопастин Ir[F-(CH₃)ppy]₂(dtbbpy)PF₆, выход 78%, 5.54 ²H на молекулу	 Фенспирид Ir[F-(CH₃)ppy]₂(dtbbpy)PF₆, выход 71%, 5.10 ²H на молекулу
 Буспирон 4Cz-IPN, выход 88%, 5.52 ²H на молекулу	 (-)-Левифлоксацин Ir[F-(CH₃)ppy]₂(dtbbpy)PF₆, выход 75%, 6.53 ²H на молекулу	 Арипипразол 4Cz-IPN, выход 80%, 6.88 ²H на молекулу

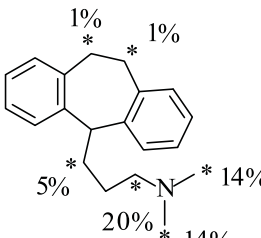
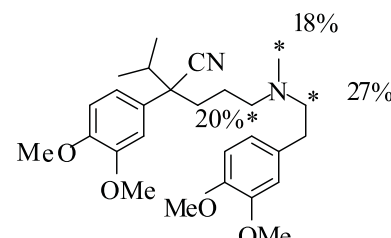
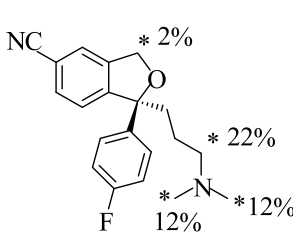
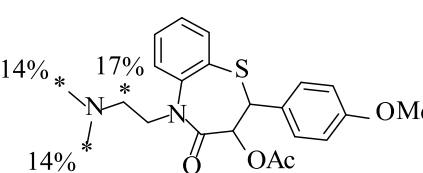
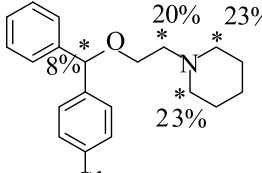
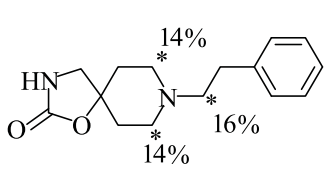
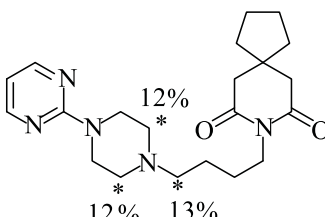
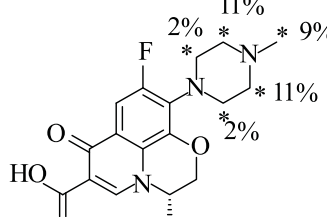
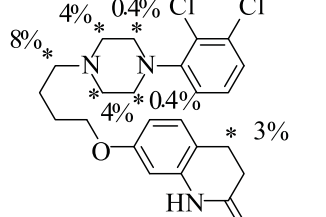
ные активировать H₂, гидрирование протекает эффективно [225, 226].

Таким образом, эта работа подтверждает данные о том, что кластеры (H⁺ē) на неорганическом носителе, образованные за счет спилловера водорода, могут способствовать непосредственному участию молекулярного водорода при восстановлении связей C=C. Катион водорода протонирует двойные связи ненасыщенного соединения, что приводит к появлению карбокатиона (RCHN-C⁺HR¹), а электрон при взаимодействии с молекулярным водородом, адсор-

бированным на поверхности носителя (например, Al₂O₃), способствует более глубокой делокализации связи H-H, в результате чего становится возможным образование кластера [H-Al³⁺O²⁻-H⁺, который взаимодействует с RCHN-C⁺HR¹, что и приводит к восстановлению двойной связи. Активированные частицы водорода могут создавать условия для взаимодействия молекул водорода с молекулами органического соединения.

Например, если Pt/Al₂O₃ или Ni/Al₂O₃ поместить в ампулу, отделенную от носителя (SiO₂ или

Таблица 16. Молярная радиоактивность соединений, содержащих алкиламины

 Кломипрамин 4Cz-IPN, 40.2 Ки/ммоль	 (±)-Верапамил 4Cz-IPN, 43.5 Ки/ммоль	 (+)-Эсциталопрам 4Cz-IPN, 35.1 Ки/ммоль
 (±)-<i>цис</i>-Дилтиазем, 34.5 Ки/ммоль, Ir[F-(CH₃)ppy]₂(dtbbpy)PF₆	 (±)-Клоперастин, 40.2 Ки/ммоль, Ir[F-(CH₃)ppy]₂(dtbbpy)PF₆	 Фенспирид, 25.2 Ки/ммоль, Ir[F-(CH₃)ppy]₂(dtbbpy)PF₆
 Буспирон, 21.5 Ки/ммоль, 4Cz-IPN	 (-)-Левофлоксацин, 22.5 Ки/ммоль, Ir[F-(CH₃)ppy]₂(dtbbpy)PF₆	 Арипипразол 4-CzIPN, 11.5 Ки/ммоль

Al₂O₃) пористой перегородкой, и нагреванием в атмосфере водорода создать на носителе центры типа [H-Al³⁺O²⁻]-H⁺, то даже после удаления катализатора такой носитель, насыщенный активированными частицами водорода, достаточно долго сохранял способность к реакциям гидрогенизации и гидрогенолиза в атмосфере водорода, т.е. активированные частицы водорода на носителе делают возможным непосредственное взаимодействие молекул водорода с органическим соединением. В таких условиях проводили гидрирование этилена, ацетилена, бензола, а также крекинг кумола при температуре 200–270°C. В то же время на данном носителе без предварительной активации молекулярный водород с этими соединениями не реагировал.

Явление спилловера водорода активно исследуется и в настоящее время [24, 75, 227–238]. Получаемые данные могут открыть новые перспективы в использовании твердофазного метода для синтеза меченных тритием соединений.

5.1. Твердофазный изотопный обмен

Основные закономерности, влияющие на эффективность введения трития в молекулы органических соединений твердофазным методом, можно проиллюстрировать на примере введения трития в *D*-рибозу, аденин, 5-охо-Pro-His-Pro-NH₂, ACTH(6-9)PGP (His-Phe-Arg-Trp-Pro-Gly-Pro), 4-фенил-бензойную кислоту и *N*-метил-*N*-(2-метил-4-метокси-5-трифторметилфенил)-*N'*-метилмочевину [21, 239–243].

Таблица 17. Зависимость распределения дейтерия во фрагментах 5-охо-Pro-His-Pro-NH₂ от температуры при изотопном обмене (время реакции 5 мин)

T, °C	5% Rh/Al ₂ O ₃				5% Pd/Al ₂ O ₃			
	5-охо-Pro ^a	His ^a	Pro-NH ₂ ^a	[² H]His, % ^б	5-охо-Pro ^a	His ^a	Pro-NH ₂ ^a	[² H]His, ^б
160	0.16	0.75	0.15	74	0.14	0.82	0.12	76
180	0.26	1.43	0.25	70	0.29	1.74	0.27	76
200	0.43	1.74	0.37	70	0.44	1.90	0.37	70
220	0.56	2.26	0.44	69	0.59	2.41	0.49	70
240	0.68	2.60	0.57	68	0.59	2.60	0.55	69
260	0.70	2.73	0.67	67	0.69	2.77	0.63	68

^a Число атомов дейтерия в соответствующем фрагменте.^б [²H]His – доля дейтерия, приходящаяся на фрагмент гистидина.**Таблица 18.** Зависимость выхода 5-охо-Pro-His-Pro-NH₂ и содержания в нем и в его фрагментах дейтерия от времени проведения реакции (5% Rh/Al₂O₃)

T, °C	Время, мин	Содержание дейтерия в пептиде и его фрагментах				Выход, %	[² H]His, % ^a
		5-охо-Pro-His-Pro-NH ₂	5-охо-Pro	His	Pro-NH ₂		
180	5	1.94	0.26	1.43	0.25	65	73
	10	2.22	0.31	1.64	0.27	58	74
	5	2.54	0.43	1.74	0.37	62	68
200	10	3.13	0.50	2.18	0.45	52	70
	15	3.36	0.54	2.34	0.48	48	70
	20	3.44	0.54	2.40	0.50	46	70
	30	3.84	0.66	2.58	0.60	38	67

^a Доля дейтерия в %, приходящегося на данный фрагмент

Зависимость включения дейтерия или трития от температуры, времени проведения реакции и природы катализатора исследовали, используя 5-охо-Pro-His-Pro-NH₂.

Зависимость содержания дейтерия в 5-охо-Pro-His-Pro-NH₂ от температуры приведена в табл. 17 [16, 240]. Из этих данных следует, что включение метки в основном происходит в His, при этом с ростом температуры вклад гистидина в суммарное количество метки в пептиде падает. Можно отметить, что хотя включение метки во фрагменты 5-охо-Pro и Pro-NH₂ примерно одинаково, в первый фрагмент метки включается больше, несмотря на то, что в его молекуле на два атома водорода меньше. Возможно, это связано с тем, что в процессе включения дейтерия в Pro-NH₂ могут принимать участие протоны амидной группы. В результате включение дейтерия в этот пролиновый остаток падает.

При исследовании зависимости выхода 5-охо-Pro-His-Pro-NH₂ и содержания в нем и в его фрагментах дейтерия от времени проведения реакции оказалось, что со временем включение метки рас-

тет, а ее распределение между аминокислотами изменяется незначительно. Так, при проведении реакции при 180°C в течение 5–30 мин в His включалось 74% метки, а при 200°C в течение 5–30 мин – в среднем 69% метки (табл. 18) [16]. Таким образом, оптимальным условием введения метки в 5-охо-Pro-His-Pro-NH₂ является проведение реакции при 200°C в течение 15 мин при использовании смеси, в которой соотношение катализатор : вещество : Al₂O₃ равно 2 : 1 : 30.

Для оценки изотопных эффектов препаративный синтез с дейтерием и тритием проводили в аналогичных условиях, использовалась ампула одного объема, с одним и тем же количеством смеси. При использовании дейтерия был получен меченый пептид, содержащий 2.93 атома дейтерия. При проведении реакции с газообразным тритием получен меченый пептид с молярной радиоактивностью более 70 Ки/ммоль, т.е. он содержал примерно 2.5 атома трития. Следовательно, эффективность изотопного обмена при переходе от дейтерия к тритию падает примерно на 15%.

Таблица 19. Зависимость выхода 5-охо-Pro-His-Pro-NH₂ и содержания в нем дейтерия от температуры и природы инициатора спилловера водорода (5% Rh/Al₂O₃ и 5% Pd/Al₂O₃, время реакции 5 мин) [16, 240]

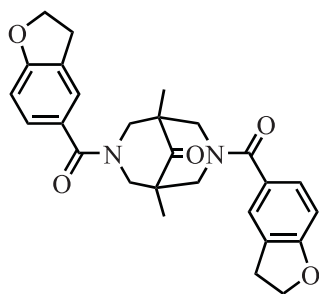
T, °C	5% Rh/Al ₂ O ₃		5% Pd/Al ₂ O ₃	
	Включение ² H ^a	Выход, %	Включение ² H	Выход, %
160	1.06	76	1.08	82
180	1.94	65	2.30	70
200	2.54	62	2.71	62
220	3.26	43	3.49	43
240	3.85	22	3.74	22
260	4.10	12	4.09	13

^a Среднее количество атомов дейтерия в молекулах 5-охо-Pro-His-Pro-NH₂.

Влияние природы металла-катализатора на эффективность изотопного обмена между 5-охо-Pro-His-Pro-NH₂ и дейтерием показана в таблице 19 [16, 240].

Из приведенных данных видно, что при работе с механической смесью катализатора с пептидом, нанесенным на носитель, влияние разных металлов платиновой группы на выходы и среднее количество атомов дейтерия в молекулах 5-охо-Pro-His-Pro-NH₂ незначительно.

Сравнение катализаторов 5% Rh/Al₂O₃ и 5% Pd/Al₂O₃ проводилось и при введении дейтерия в ПАМ-43 (препарат, облегчающий обучаемость, улучшающий память, обладающий нейропротекторным действием, который может быть использован для лечения болезни Альцгеймера):



При этом оказалось, что при использовании этих катализаторов характеристики ПАМ-43 отличались мало. В случае 5% Rh/Al₂O₃ выход при возрастании температуры падал от 80 до 10%, в случае 5% Pd/Al₂O₃ – от 90 до 20%. Если принять среднее количество дейтерия, находящегося в молекуле ПАМ-43, за 100%, то в 2,3-дигидробензофурановых фрагментах содержалось 80% дейтерия, в центральном фрагменте – 20% дейтерия.

Введение трития проводили при соотношении 5% Pd/Al₂O₃ : ПАМ-43 = 20 : 1 при 150°C в течение

10 мин. Выход ПАМ-43 23 %, а молярная радиоактивность 132 Ки/ммоль [244].

Степень влияния природы носителя была установлена при использовании в качестве носителя Al₂O₃, цеолита, CaCO₃, наноалмазов (НА), SiO₂ и графена [240].

Содержание дейтерия отличалось между Al₂O₃ и графеном почти в 5 раз, выход пептида – примерно в 2.5 раза. Масс-спектрометрический анализ показал, что хотя во всех случаях основная часть метки включалась в гистидин, ее количество в гистидине существенно менялось на разных носителях. При использовании графена в этой аминокислоте содержалось 89% метки, цеолита – 81%, Al₂O₃ – 71%, CaCO₃ – 62%.

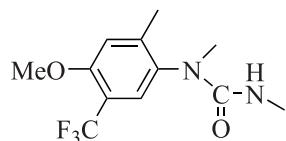
Большое значение имеет не только природа носителя, но и его дисперсность. Это показано при проведении изотопного обмена дейтерия с пептидом His-Phe-Arg-Trp-Pro-Gly-Pro [ACTH(6-9)PGP] на 5% Rh/Al₂O₃ или 5% Pd/Al₂O₃, нанесенным на Al₂O₃ трех размеров: 50–100, 10 и <0.05 мкм (Sigma-Aldrich) [239].

При температуре 180°C наибольшее включение дейтерия оказалось при использовании в качестве носителя Al₂O₃ 50–100 мкм (1.42 атома дейтерия), на втором месте Al₂O₃ <0.05 мкм (1.23 атома дейтерия), затем идет Al₂O₃ 10 мкм (0.95 атома дейтерия). Выход меченого АСТН(6-9)PGP составил 7 (Al₂O₃ 50–100 мкм), 8% (10 мкм) и 9% (<0.05 мкм). При более высоких температурах на Al₂O₃ 10 мкм выход меченого АСТН(6-9)PGP составил 70 (190°C), 46 (200°C) и 4% (210°C), а АСТН(6-9)PGP в этих условиях при использовании в качестве носителя Al₂O₃ 50–100 мкм и Al₂O₃ <0.05 мкм деградировал. Таким образом, использование в качестве носителя

Al_2O_3 10 мкм и проведение реакции при температуре 200°C оказалось наиболее целесообразным для введения дейтерия в АСТН(6-9)PGP.

Как правило, при увеличении соотношения катализатор–вещество выход меченого препарата уменьшается, а его молярная радиоактивность возрастает. В качестве иллюстрации этой закономерности выбраны рибоза и аденин, нанесенные на носитель разной степени дисперсности [241, 245]. Известно, что сольватация активированных частиц трития может происходить не только на носителе, но и в пуле вещества [11]. Если вероятность сольватации активированных частиц трития на носителе выше, чем в пуле вещества, то чем больше будет поверхность носителя, тем более вероятен обмен между протонами вещества и тритием. Если образование сольватированных активированных частиц трития в пуле вещества происходит эффективно, то изотопный обмен будет идти во всем объеме вещества и влияние дисперсности носителя будет не столь очевидно. В случае *D*-рибозы и аденина обнаружено влияние дисперсности носителя. Следовательно, для этих соединений сольватация активированных частиц трития на носителе выше, чем в пуле вещества.

Логично предположить, что увеличить зоны, в которых создаются благоприятные условия для получения меченых препаратов исходного строения (с низким содержанием активированных частиц трития или дейтерия), можно за счет не только использования дополнительного носителя, но и уменьшения содержания металла-катализатора в используемом катализаторе. При введении трития в *N*-метил-*N*-(2-метил-4-метокси-5-трифторметилфенил)-*N'*-метилмочевину использовали и один, и другой подход [242]:



При этом оказалось, что и тот, и другой подходы благоприятствовали получению меченого препарата исходного строения. Но в данном случае более хорошие результаты получены при использовании низкопроцентного катализатора (0.2% Pd/SiO₂). Молярная радиоактивность препарата 28–30 Ки/ммоль.

Изотопным обменом без использования растворителей удавалось введение трития в самые разнообразные соединения [2, 11, 101, 239–243, 245–250].

Выход при этом был в пределах 10–60% с молярной радиоактивностью, достигающей 100 и более Ки/ммоль.

Интересные результаты были получены при введении метки в даларгин (Tyr-*D*-Ala-Gly-Phe-Leu-Arg) – синтетический аналог эндогенного опиоидного пептида [Leu⁵]энкефалина (Tyr-Gly-Gly-Phe-Leu), используемый в гастроэнтерологии [251, 252]. В работе показано влияние носителя с разной структурой углеродного наноматериала (оксид графена, восстановленный оксид графена, однослойные углеродные нанотрубки) на распределение изотопов водорода в даларгине.

Оказалось, что строение углеродного носителя заметно влияет на включение трития в тот или иной аминокислотный остаток (рис. 7) [251].

Как видно из рис. 7, наибольшее влияние структура углеродного наноматериала оказывала на включение трития в тирозин и лейцин. Наибольшая подвижность протия и, следовательно, наибольшая вероятность изотопного обмена наблюдается у связей C–H глицина, адсорбированного на восстановленном оксидграфене (рис. 7, б). Авторы попытались связать полученные закономерности с разными структурами молекул даларгина на разных носителях [247, 248].

Структуры молекулы даларгина построены при использовании метода молекулярной механики в силовом поле AMBER (рис. 8).

Моделирование в рамках этого метода показало, что структура молекулы даларгина без участия подложки формируется за счет образования внутримолекулярных водородных связей между остатками аргинина и глицина, а также остатками аргинина и фенилаланина (рис. 8, а) [252]. На поверхности графенового носителя внутримолекулярные водородные связи заменяются водородными связями между атомами кислорода поверхности и NH-группами аргинина, лейцина и тирозина. За счет этого молекула даларгина принимает более плоскую форму. При этом молекула даларгина деформируется (рис. 8, б). Так, при адсорбции на поверхности оксида графена даларгина в молекуле глицина расстояние во фрагменте –NH–CH₂C(O)– между атомами азота и угле-

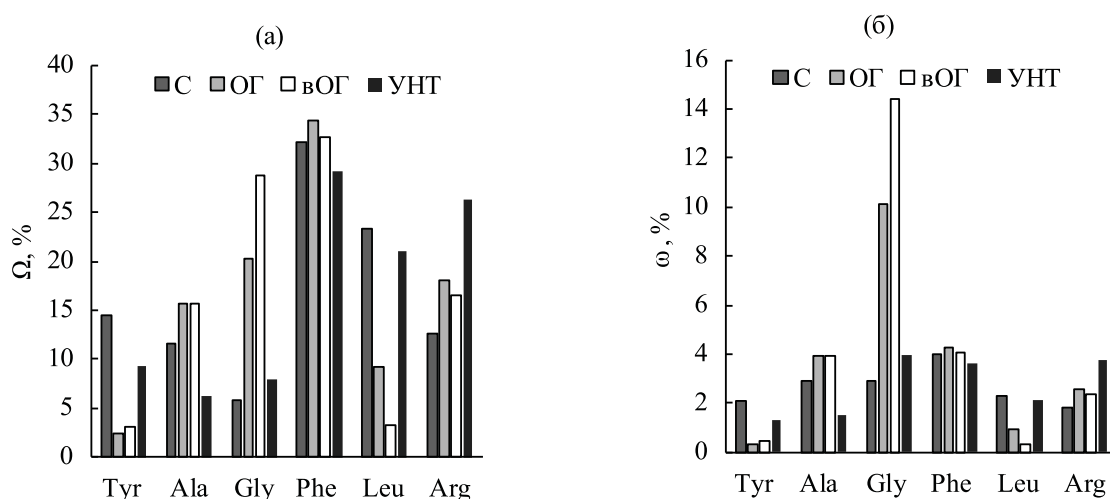


Рис. 7. Распределение трития в аминокислотных остатках даларгина при использовании разных углеродных носителей: С – активированный уголь, ОГ – оксид графена, вОГ – восстановленный оксид графена, УНТ – углеродные нанотрубки. (а) молярная активность аминокислотных остатков относительно молярной активности пептида в процентах; (б) молярная активность аминокислотных остатков относительно молярной радиоактивности пептида в процентах при пересчете на число атомов протия при углеродных атомах (С–Н) в аминокислотном остатке.

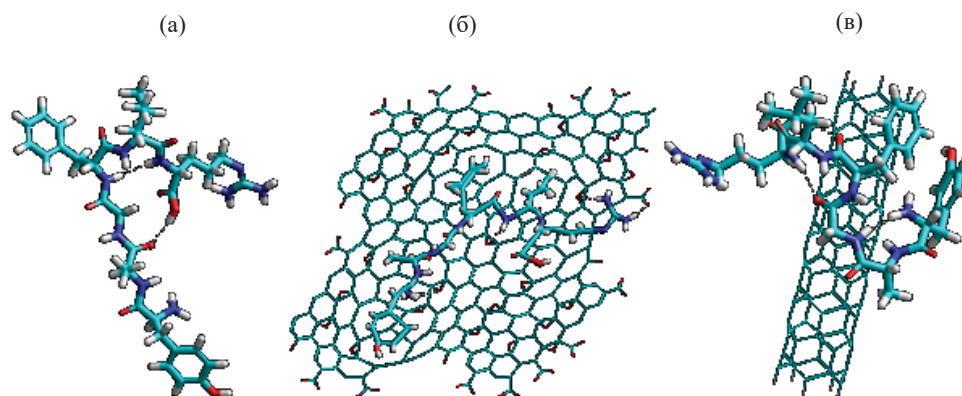


Рис. 8. Структура свободной молекулы даларгина (а), даларгина на поверхности оксида графена (б) и на поверхности углеродных нанотрубок (в).

рода карбонильной группы увеличивается с 2.49 Å до 2.68 Å. В результате протий в остатке глицина становится более доступен для взаимодействия с тритием и эффективность изотопного обмена возрастает (рис. 7). Естественно, при адсорбции даларгина на поверхности оксида графена и другие остатки аминокислот в даларгине подвергаются достаточно сильной деформации при взаимодействии с атомами подложки. Так, из-за уменьшения угла между ароматическим кольцом фенилаланина и алкильным радикалом лейцина со 107° (свободная молекула) до 93° (на оксиде графена) возможно некоторое экранирование атомов водорода в молекуле лейцина, что заметно снижало включение трития в эту аминокислоту (рис. 7).

При контакте даларгина с углеродной нанотрубкой на поверхности нанотрубок, как и на оксиде графена, образуются внутримолекулярные водородные связи между остатками аргинина и фенилаланина, аргинина и глицина, а также тирозина и аланина. В результате молекула даларгина «обворачивается» вокруг нанотрубки (рис. 8, в). При этом все аминокислотные остатки испытывают одинаковые стерические и другие затруднения для реакции с тритием. По-видимому, с этим связано то, что распределение трития по остаткам аминокислот в даларгине в этом случае становится более равномерным (рис. 8, б).

Комплексное исследование зависимости содержания дейтерия от температуры, давления и времени проведения твердофазных реакций проводили,

Таблица 20. Изменение изотопного состава в 4-фенилбензоате натрия в зависимости от температуры^a

Количество атомов дейтерия	Температура, °C						
	80	100	120	140	160	180	200
² H ₀	98.1	90.4	78.8	53.6	40.2	36.2	20.5
² H ₁	1.2	6.1	10.7	16.4	8.9	7.1	4.6
² H ₂	0.6	3.0	7.4	13.3	12.8	7.7	4.2
² H ₃	0.04	0.3	2.1	9.2	10.9	9.4	4.8
² H ₄ – ² H ₉	0.06	0.2	1.0	7.5	27.2	39.6	65.9
Σ	96.8	97.9	95.3	83.8	54.5	37.9	17.1

^a Содержание атомов дейтерия в %; Σ – отношение суммарного содержания изотопомеров с 1–3 атомами дейтерия к суммарному содержанию всех изотопомеров, содержащих дейтерий, в %.

используя 4-фенилбензоат натрия. Из данных, полученных ранее, включение основного количества дейтерия можно ожидать в *o*- и *n*-положениях фенильного фрагмента 4-фенилбензоата натрия (электрофильное замещение). Из этого следует, что при более низкой температуре содержание дейтерия в веществе будет в пределах от одного до трех атомов. При более высоких температурах включение дейтерия будет более равномерным, с образованием большого количества полностью меченного дейтерием продукта (табл. 20, рис. 9) [243].

Из данных, приведенных на рис. 9, следует, что при температурах выше 200°C доминирующим становится процесс неспецифического изотопного обмена с дейтерием в обоих ароматических кольцах молекулы 4-фенилбензоата натрия [243].

При уменьшении давления газообразного дейтерия количество кластеров с необходимым количеством активированных частиц дейтерия для замены всех девяти атомов протия в 4-фенилбензоате натрия на дейтерий будет уменьшаться. Следовательно, количество изотопомеров, содержащих менее девяти атомов дейтерия в 4-циклогексилбензоате натрия, будет возрастать (табл. 21).

Как видно из приведенных данных, действительно, содержание изотопомеров с 9 и 8 атомами дейтерия при более низких давлениях газообразного дейтерия заметно упало, а вклад изотопомеров с меньшим содержанием атомов дейтерия за счет этого вырос.

Кинетические кривые и при 200, и при 280°C имеют отчетливые максимумы (рис. 10).

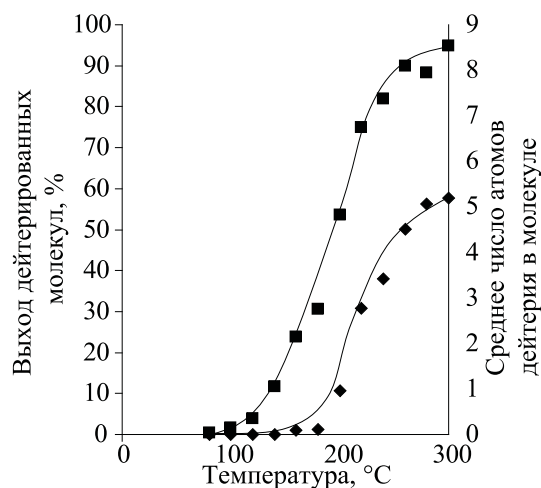
Таблица 21. Изменение изотопного состава в 4-фенилбензоате натрия в зависимости от давления дейтерия (5% Pd/C, 10 мин, 280°C)^a

N	Давление, мм рт. ст.			
	300	150	75	37
	Распределение дейтерия по изотопомерам, %			
0	4.9	5.5	3.7	4.4
1	0	0	0	0.1
2	0.1	0.2	0.2	0.5
3	0.3	0.2	0.2	2.6
4	0.4	0.3	0.8	8.3
5	0.7	0.9	3.7	18.7
6	1.4	4.2	12.3	24.4
7	10.3	16.7	24.8	22.9
8	32.0	36.5	34.0	14.2
9	50.2	35.8	20.4	4.0
Σ	7.95	7.63	7.26	5.92

^a N – число атомов дейтерия в молекуле изотопомера, Σ – среднее число атомов дейтерия на молекулу.

Из полученных данных видно, что образование изотопомера с девятью атомами дейтерия при 280°C происходит с первых секунд. За одну минуту образовывалось около 80% этого изотопомера относительно максимально возможного его количества при проведении эксперимента в этих условиях. По-видимому, среднее содержание атомов дейтерия со временем возрастает лишь за счет уменьшения количества вещества, ранее еще не успевшего вступить в реакцию.

Кривая изменения количества изотопомера с девятью атомами дейтерия от времени имеет мак-

**Рис. 9.** Эффективность включения дейтерия в 4-фенилбензоат натрия (■) (давление трития 400 гПа, 10 мин); содержание изотопомера с девятью атомами дейтерия (◆).

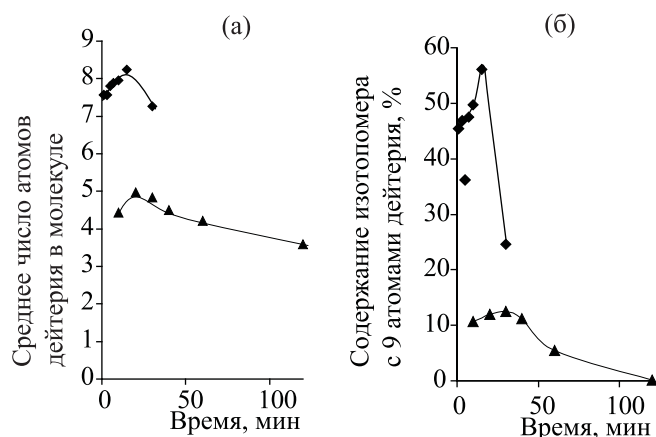


Рис. 10. Содержания дейтерия в 4-фенилбензоате натрия (а) и изотопомере с 9 атомами дейтерия (б) при температурах 200 (▲) и 280°C (◆) в зависимости от времени проведения реакции.

симум при 200°C в районе 30 мин, при 280°C – в районе 15 мин (рис. 10). Из этого следует, что время реакции нужно строго регулировать, так как в первую очередь разрушаются изотопомеры с более высоким содержанием изотопа. Проведенные эксперименты еще раз подтверждают, что в тех зонах, где эффективность изотопного обмена максимальна, создаются и наиболее благоприятные условия для деградации молекул вещества.

Таким образом, можно констатировать, что при работе с 4-фенилбензоатом натрия при температурах выше 200°C происходит качественное изменение процесса изотопного обмена. Включение изотопа становится менее избирательным, в результате чего вероятность замещения всех атомов протия, содержащихся в молекулах вещества, на дейтерий или тритий возрастает.

По-видимому, при повышении температуры кластеры из сольватированных активированных частиц водорода и электронов перестраиваются. Эффективность взаимодействия молекул вещества с газообразными тритием или дейтерием значительно возрастает [25]. Кроме того, катионы изотопов водорода, сольватированные полярными группами органических соединений, приобретают способность взаимодействовать с электронами и становятся активными участниками обменного процесса в атомарном виде.

5.2. Твердофазное дегалогенирование

Известно, что изотопный обмен в алифатических галогенсодержащих соединениях происходит на-

много легче, чем процесс дегалогенирования [227]. Это связано с тем, что в отличие от введения трития в молекулы алифатических соединений изотопным обменом твердофазное дегалогенирование не может происходить за счет электрофильного замещения [227].

Галогены могут быть удалены из молекулы органического соединения только в виде HNaI . Такой процесс возможен при взаимодействии с кластерами, содержащими несколько ионных пар $[(^3\text{H}^+)(\bar{\epsilon})]$, которые будут генерировать атомарный тритий или сделают возможным участие газообразного трития при дегалогенировании. В ряде случаев при синтезе меченых соединений удавалось селективно заменить галоген на дейтерий или тритий [253–255].

Выявленные закономерности твердофазного дегалогенирования алифатических соединений позволили отработать условия введения изотопов водорода и в более сложные молекулы (табл. 22), например, получить меченый ацетилхолин дегалогенированием $\text{CH}_2\text{ClCOOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$, $\text{CHBr}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ и $\text{CCl}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ (85% метки в дейтериевом аналоге ацетилхолина содержалось в ацетильном фрагменте, 15% – в холиновом) [256].

Как видно из полученных данных, при 190°C (катализатор Линдлара) при замене одного галогена в метильной группе включалось в среднем 1.24 атома, двух – 1.55 атома, трех – 2.36 атома дейтерия. Та же закономерность наблюдалась при введении трития. При 190°C при замене одного галогена в метильную группу включалось в среднем 70%, двух – 50%, трех – 43% от расчетного количества трития. Очевидно, что при дегалогенировании $\text{CH}_2\text{ClCOOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ часть дейтерия включается в метильную группу за счет изотопного обмена.

По-видимому, атом галогена вызывает сдвиг электронной плотности в метильной группе моноклоруксусной кислоты, что увеличивает подвижность атомов протия в ней.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Главный вывод из приведенных данных кратко можно сформулировать следующим образом. Как правило, введение изотопов водорода химическими

Таблица 22. Набор изотопомеров, образующихся при введении дейтерия в ацетилхолин при дегалогенировании (палладиевый катализатор, соотношение катализатор : вещество 40 : 1)

Вклад изотопомеров	$\text{CH}_2\text{ClCOOCH}_2-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$	$\text{CHBr}_2\text{COOCH}_2-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$		$\text{CCl}_3\text{COOCH}_2-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$	
	190°C	120°C	190°C	120°C	190°C
$^2\text{H}_0$	0.138	0.139	0.081	0.066	0.035
$^2\text{H}_1$	0.616	0.456	0.409	0.214	0.161
$^2\text{H}_2$	0.163	0.353	0.388	0.310	0.244
$^2\text{H}_3$	0.099	0.053	0.119	0.398	0.543
$^2\text{H}_4$	0	0	0.002	0.014	0.019
$\Sigma^2\text{H}$	1.239	1.315	1.551	2.085	2.355

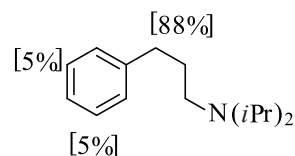
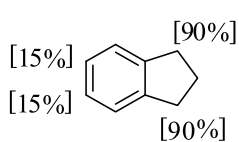
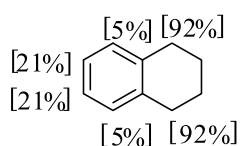
методами или твердофазным изотопным обменом предпочтительнее. Если вещество или его предшественник лабильны при нагревании в присутствии катализатора и газообразного трития (или дейтерия), а химический синтез нерентабелен, то нужного результата можно достичь при использовании тритиевой или дейтериевой воды. В последнем случае активизацию этого процесса осуществляют не только за счет проведения реакции при высоких температурах, но и за счет посредников, которые облегчают изотопный обмен между дейтерием (тритием) и протонами органического соединения.

Введение тритиевой метки изотопным обменом в растворе может оказаться перспективным в присутствии катализаторов на основе родия, рутения, железа, никеля, кобальта и иридия (табл. 23).

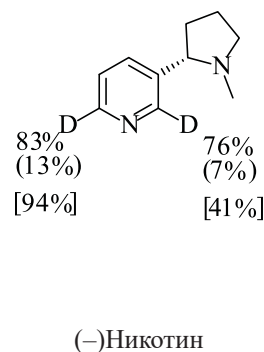
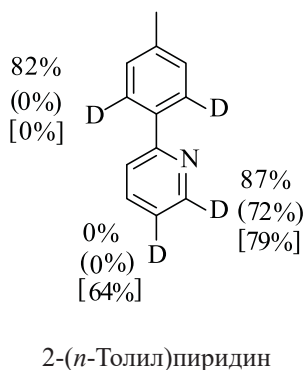
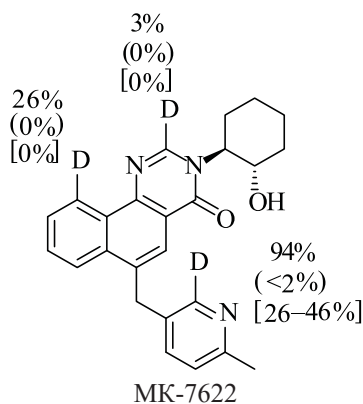
Катализаторы на основе кобальта лучше стимулируют изотопный обмен против при углеродных атомах в α -положениях к бензольному кольцу. При сравнении трех катализаторов, активирующих изотопный обмен в МК-7622, 2-(*n*-толил)пиридине и (–)никотине, лучшие результаты демонстрирует никелевый катализатор $[(^i\text{PrDI})\text{Ni}(\mu_2\text{-H})_2]$. В некоторых случаях небольшое преимущество имеет родиевая чернь. Худшие результаты показал никель Ренея.

Таблица 23. Распределение дейтерия в молекулах органических соединений при использовании различных методов введения метки [153, 257, 258]

Распределение дейтерия в ароматическом и алкильном фрагментах вещества при использовании ($^i\text{PrDI}$) $\text{Co}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$



Распределение дейтерия при использовании $[(^i\text{PrDI})\text{Ni}(\mu_2\text{-H})_2]$ (значения без скобок), никеля Ренея (значения в круглых скобках), родиевой черни (значения в квадратных скобках)



Проведено сканирование по основным методам введения дейтериевой и тритиевой метки в различные биологически активные соединения. Даны основные подходы, на основе которых удается значительно повысить выход и содержание изотопа водорода в меченных дейтерием и тритием препаратах. Показано, как можно влиять на распределение дейтерия и трития в молекулах органических соединений. Показано, что разработанные методики позволяют получать меченые препараты с характеристиками, достаточными для решения самых разнообразных задач, стоящих перед теоретической и прикладной биологией и медициной.

В последние годы достигнуты определенные теоретические достижения при получении меченых соединений при нагревании без использования растворителей [1, 11]. Современные представления о процессах, происходящих при введении дейтерия или трития этим методом, позволили связать эффективность введения дейтерия или трития с разной вероятностью сольватации изотопов водорода и электронов на носителе и в пуле вещества. Заметно влияют на включение дейтерия и трития стерические факторы.

Осмысленное манипулирование самыми незначительными изменениями в ходе экспериментов часто оказывалось решающим при получении искомого меченого продукта [16, 22, 255, 259–268].

В обзоре приведены примеры использования новых катализаторов. С их использованием можно ожидать введения дейтерия и трития в самые сложные и лабильные соединения. Интересны и новые подходы к повышению их селективности.

Рисунки и таблицы сделаны авторами обзора на основании публикаций, ссылки на которые указаны в подписях к рисункам и таблицам, или после упоминания об этих рисунках и таблицах в тексте.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

(+)-S-145 – (+)-[1*R*-[1 α ,2 α (*Z*),3 β ,4 α]]-7-[3-[(фенилсульфонил)амино]бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]-5-гептенная кислота

(H₄-¹³CNC)Fe(N₂)₂ – [2,6-(2,6-*i*Pr₂-C₆H₃-4,5-*H*₂-имидазол-2-илиден)₂C₅H₃N)]Fe(N₂)₂
 АВТ-578 – (4*S*)-42-дезоксид-42-(1*H*-тетразол-1-ил)рапамидин
 AR-C67085MX – [[[(2*R*,3*S*,4*R*,5*R*)-5-(6-амино-2-пропилсульфанилпурин-9-ил)-3,4-дигидроксиоксолан-2-ил]метоксигидрокси фосфорил]оксигидрокси фосфорил]дихлорметил]фосфоновая кислота
 AZD5248 – (*S*)-4-амино-*N*-(1-циано-2-(4'-циано-[1,1'-бифенил]-4-ил)этил)тетрагидро-2*H*-пиран-4-карбоксамид
 AZD6642 – (*R*)-5-(2-(4-(5-аминопиразин-2-ил)фенил)тетрагидрофуран-2-ил)-*N*-(2-гидрокси-2-метилпропил)пиколамид
 BIBN 4096 – 1-[3,5-дибром-*N*-[[4-(1,4-дигидро-2-оксо-3(2*H*)-хиназолил)-1-пиперидинил]карбонил]-*D*-тирозил-*L*-лизил]-4-(4-пиридинил)пиперазин
 BIIL260 – 4-[(3-{4-[2-(4-гидроксифенил)пропан-2-ил]феноксиметил}фенил)метокси]бензол-1-карбоксимидамид
 CNS-5161 – (*E*)-2-[2-хлор-5-(метилсульфанил)фенил]-1-метил-1-[3-(метилсульфанил)фенил]гуанидин
 COD – 1,5-циклооктадиен
 D – дейтерий
 DBU – 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен
 DMAP – 4-диметиламинопиридин
 DMF – диметилформамид
 DMSO – диметилсульфоксид
 Dmt – 2-(1*H*-индол-3-ил)-*N,N*-диметилэтанамин
 DOFA – 3,4-дигидроксибензилаланин
 DPA-714 – *N,N*-диэтил-2-[4-(2-фторэтоксифенил)-5,7-диметилпиразоло[1,5-*a*]пиримидин-3-ацетамид
 dtbbpy – 4,4'-ди-*трет*-бутил-2,2'-дипиридил
 DTBHN – ди-*трет*-бутилгипонитрит
 Et₃B – триэтилборан
i-Pr₂EtN – диизопропилэтиламин
i-PrOH – изопропанол
 KRED – кеторедуктаза
 m-CPBA – *m*-хлорнадбензойная кислота
 Mes – 2-(*N*-морфолино)этансульфоновая кислота
 Ms – SO₂CH₃
 NMP – *N*-метил-2-пирролидон
 OTf – трифторметансульфонат
 Pd(dppf)₂Cl₂ – [1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен]дихлорпалладий(II)
 rpy – фенилпиридил
 T – тритий
 TEA – триэтиламин
 Tf₂O – трифторметансульфонозный ангидрид
 TFA – трифторуксусная кислота
 THF – тетрагидрофуран

TMP – 2,2,6,6-тетраметилпиперидин

TMS – тетраметилсилан

мио-Инозит – *цис*-1,2,3,5-*транс*-4,6-циклогексангексаол

Реактив Бёрджесса – метил-*N*-(триэтиламмонийсульфонил)карбамат

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шевченко В.П., Нагаев И.Ю., Мясоедов Н.Ф. // Радиохимия. 2019. Т. 61, № 3 С. 183–216.
<https://doi.org/10.1134/S0033831119030018>
2. Шевченко В.П., Нагаев И.Ю., Мясоедов Н.Ф. // Успехи химии. 2003. Т. 72, № 5. С. 471–497.
3. Розанов В.В., Крылов О.В. // Успехи химии. 1997. Т. 66, № 2. С. 117–130.
<https://doi.org/10.1070/RC1997v066n02ABEH000308>
4. Voges R., Heys J.R., Moenius T. Preparation of Compounds Labeled with Tritium and Carbon-14. Chichester: Wiley, 2009. 664 p.
5. Shu A.Y.L., Heys J.R. // Tetrahedron Lett. 2000. Vol. 41, N 47. P. 9015–9019.
[https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)01652-X](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)01652-X)
6. Борисов Ю.А., Золотарев Ю.А. // ЖФХ. 2002. Т. 76, № 4. С. 727–731.
7. Lockley W.J.S. // J. Label. Compd. Radiopharm. 2010. Vol. 53, N 5–6. P. 227–230.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.1761>
8. Brandt B., Fischer J.-H., Ludwig W., Libuda J., Zaera F., Schauer mann S., Freund H.-J. // J. Phys. Chem. C. 2008. Vol. 112, N 30. P. 11408–11420.
<https://doi.org/10.1021/jp800205j>
9. Doyle A.M., Shaikhutdinov S.K., Freund H.-J. // J. Catal. 2004. Vol. 223, N 2. P. 444–453.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.02.020>
10. Zaera F. // Catal. Lett. 2003. Vol. 91, N 1–2. P. 1–10.
<https://doi.org/10.1023/B:CATL.0000006310.50290.ba>
11. Шевченко В.П., Нагаев И.Ю., Мясоедов Н.Ф. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 2. С. 97–127.
12. Prins R., Palfi V.K., Reiher M. // J. Phys. Chem. C. 2012. Vol. 116, N 27. P. 14274–14283.
<https://doi.org/10.1021/jp212274y>
13. Prins R. // Chem. Rev. 2012. Vol. 112, N 5. P. 2714–2738.
<https://doi.org/10.1021/cr200346z>
14. Prasittichai C., Avila J.R., Farha O.K., Hupp J.T. // J. Am. Chem. Soc. 2013. Vol. 135, N 44. P. 16328–16331.
<https://doi.org/10.1021/ja4089555>
15. Шевченко В.П., Нагаев И.Ю., Андреева Л.А., Мясоедов Н.Ф. // Докл. АН. 2017. Т. 473, № 5. С. 564–567.
16. Шевченко В.П., Нагаев И.Ю., Шевченко К.В., Мясоедов Н.Ф. // Докл. АН. 2016. Т. 466, № 6. С. 683–687.
17. Chiesa M., Paganini M.C., Spoto G., Giamello E., Di Valentin C., Del Vitto A., Pacchioni G. // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109, N 15. P. 7314–7322.
<https://doi.org/10.1021/jp044783c>
18. Chiesa M., Paganini M.C., Giamello E., Murphy D.M., Di Valentin C., Pacchioni G. // Acc. Chem. Res. 2006. Vol. 39, N 11. P. 861–867.
<https://doi.org/10.1021/ar068144r>
19. Napoli F., Chiesa M., Giamello E., Finazzi E., Di Valentin C., Pacchioni G. // J. Am. Chem. Soc. 2007. Vol. 129, N 34. P. 10575–10581.
<https://doi.org/10.1021/ja073114k>
20. Zhao J., Li B., Onda K., Feng M., Petek H. // Chem. Rev. 2006. Vol. 106, N 10. P. 4402–4427.
<https://doi.org/10.1021/cr050173c>
21. Шевченко В.П., Нагаев И.Ю., Шевченко К.В., Мясоедов Н.Ф. // Радиохимия. 2013. Т. 55, № 5. С. 461–466.
22. Shevchenko V.P., Nagaev I.Yu., Myasoedov N.F. // J. Label. Compd. Radiopharm. 2010. Vol. 53, N 11–12. P. 693–703.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.1828>
23. Шевченко В.П., Нагаев И.Ю., Шевченко К.В., Мясоедов Н.Ф. Изотопы в медицине. М.: Физматлит, 2005. Т. 2. С. 484–538.
24. Zolotarev Yu.A., Dadayan A.K., Borisov Yu.A., Kozik V.S. // Chem. Rev. 2010. Vol. 110, N 9. P. 5425–5446.
25. Шевченко В.П., Нагаев И.Ю., Мясоедов Н.Ф. Меченные тритием липофильные соединения. М.: Наука, 2003. 246 с.
26. Юхимчук А.А. // Успехи в химии и хим. технологии. 2019. Т. 33, № 1. С. 19–21.
27. Постановление главного гос. санитарного врача РФ от 07.06.2009 № 47. СанПиН 2.6.1.2523-09. Нормы радиационной безопасности НРБ-99/2009. Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека. Зарегистрировано в Министерстве юстиции РФ 14.08.2009. № 14534.
28. Технологические и организационные аспекты обращения с радиоактивными отходами: Серия учебных курсов № 27. Вена: МАГАТЭ, 2005. IAEA-TCS-27. 221 с.
29. Постановление главного гос. санитарного врача РФ от 26.04.2010 № 40 (ред. от 16.09.2013). Об утверждении СП 2.6.1.2612-10 «Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ-99/2010)» (вместе с СП 2.6.1.2612-10 «ОСПОРБ-99/2010. Санитарные правила и нормативы»)

- вы...»). Зарегистрировано в Министерстве юстиции РФ 11.08.2010. № 18115.
30. Приказ Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 15.12.2014 № 572 [Об утверждении федеральных норм и правил в области использования атомной энергии «Критерии приемлемости радиоактивных отходов для захоронения» (вместе с НП-093-14. Федеральные нормы и правила)] (с изменением от 17.11.2017 № 481). Зарегистрирован в Министерстве юстиции РФ 27.03.2015. № 36592.
31. Linnemann E., Fels G. // *J. Label. Compd. Radiopharm.* 2001. Vol. 44, N 9. P. 661–669.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.500>
32. Okuno K., Kobayashi M., Yamanishi T., Oya Y. // *Fusion Eng. Des.* 2013. Vol. 88, N 9–10. P. 2328–2331.
<https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2013.03.064>
33. Chen T., Rodionov V.O. // *ACS Catal.* 2016. Vol. 6, N 6. P. 4025–4033.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00714>
34. Albani D., Shahrokhi M., Chen Z., Mitchell S., Hauert R., Lopez N., Perez-Ramirez J. // *Nat. Commun.* 2018. Vol. 9, N 2634. P. 1–11.
<https://doi.org/10.1038/s41467-018-05052-4>
35. Zhao X., Zhou L., Zhang W., Hu C., Dai L., Ren L., Wu B., Fu G., Zheng N. // *Chem.* 2018. Vol. 4, N 5. P. 1080–1091.
<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2018.02.011>
36. Vile G., Albani D., Almora-Barrios N., Lopez N., Perez-Ramirez J. // *ChemCatChem.* 2016. Vol. 8, N 1. P. 21–33.
<https://doi.org/10.1002/cctc.201501269>
37. Crespo-Quesada M., Cardenas-Lizana F., Dessimoz A.-L., Kiwi-Minsker L. // *ACS Catal.* 2012. Vol. 2, N 8. P. 1773–1786.
<https://doi.org/10.1021/cs300284r>
38. Guan E., Gates B.C. // *ACS Catal.* 2018. Vol. 8, N 1. P. 482–487.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03549>
39. Fedorov A., Liu H.-J., Lo H.-K., Coperet C. // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. Vol. 138, N 50. P. 16502–16507.
<https://doi.org/10.1021/jacs.6b10817>
40. Yan M., Jin T., Ishikawa Y., Minato T., Fujita T., Chen L.-Y., Bao M., Asao N., Chen M.-W., Yamamoto Y. // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134, N 42. P. 17536–17542.
<https://doi.org/10.1021/ja3087592>
41. Hauwert P., Maestri G., Sprengers J.W., Catellani M., Elsevier C.J. // *Angew. Chem.* 2008. Vol. 120, N 17. P. 3267–3270.
<https://doi.org/10.1002/ange.200705638>
42. Gavia D.J., Shon Y.-S. // *ChemCatChem.* 2015. Vol. 7, N 6. P. 892–900.
<https://doi.org/10.1002/cctc.201402865>
43. Fiorio J.L., Goncalves R.V., Teixeira-Neto E., Ortuno M.A., Lopez N., Rossi L.M. // *ACS Catal.* 2018. Vol. 8, N 4. P. 3516–3524.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00806>
44. Kahsar K.R., Schwartz D.K., Medlin J.W. // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. Vol. 136, N 1. P. 520–526.
<https://doi.org/10.1021/ja411973p>
45. Marshall S.T., O'Brien M., Oetter B., Corpuz A., Richards R.M., Schwartz D.K., Medlin J.W. // *Nature Mater.* 2010. Vol. 9. P. 853–858.
<https://doi.org/10.1038/nmat2849>
46. Ananikov V.P., Orlov N.V., Zaleskiy S.S., Beletskaya I.P., Khrustalev V.N., Morokuma K., Musaev D.G. // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134, N 15. P. 6637–6649.
<https://doi.org/10.1021/ja210596w>
47. Deng D., Yang Y., Gong Y., Li Y., Xu X., Wang Y. // *Green Chem.* 2013. Vol. 15, N 9. P. 2525–2531.
<https://doi.org/10.1039/C3GC40779A>
48. Mitsudome T., Takahashi Y., Ichikawa S., Mizugaki T., Jitsukawa K., Kaneda K. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. Vol. 52, N 5. P. 1481–1485.
<https://doi.org/10.1002/anie.201207845>
49. Mitsudome T., Urayama T., Yamazaki K., Maehara Y., Yamasaki J., Gohara K., Maeno Z., Mizugaki T., Jitsukawa K., Kaneda K. // *ACS Catal.* 2016. Vol. 6, N 2. P. 666–670.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02518>
50. Mitsudome T., Yamamoto M., Maeno Z., Mizugaki T., Jitsukawa K., Kaneda K. // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. Vol. 137, N 42. P. 13452–13455.
<https://doi.org/10.1021/jacs.5b07521>
51. Song S., Li K., Pan J., Wang F., Li J., Feng J., Yao S., Ge X., Wang X., Zhang H. // *Adv. Mater.* 2016. Vol. 29, N 8. Article 1605332.
<https://doi.org/10.1002/adma.201605332>
52. Niu W., Gao Y., Zhang W., Yan N., Lu X. // *Angew. Chem.* 2015. Vol. 127, N 28. P. 8389–8392.
<https://doi.org/10.1002/ange.201503148>
53. Huang F., Deng Y., Chen Y., Cai X., Peng M., Jia Z., Ren P., Xiao D., Wen X., Wang N., Liu H., Ma D. // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. Vol. 140, N 41. P. 13142–13146.
<https://doi.org/10.1021/jacs.8b07476>
54. Riley C., Zhou S., Kunwar D., De La Riva A., Peterson E., Payne R., Gao L., Lin S., Guo H., Datye A. // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. Vol. 140, N 40. P. 12964–12973.
<https://doi.org/10.1021/jacs.8b07789>
55. Ji G., Duan Y., Zhang S., Fei B., Chen X., Yang Y. // *ChemSusChem.* 2017. Vol. 10, N 17. P. 3427–3434.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201701127>
56. Chen F., Kreyenschulte C., Radnik J., Lund H., Surkus A.-E., Junge K., Beller M. // *ACS Catal.* 2017. Vol. 7, N 3. P. 1526–1532.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03140>

57. Zhang P., Yuan J., Fellingner T.-P., Antonietti M., Li H., Wang Y. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. Vol. 52, N 24. P. 6028–6032.
<https://doi.org/10.1002/anie.201301069>
58. Shen L., Mao S., Li J., Li M., Chen P., Li H., Chen Z., Wang Y. // *J. Catal.* 2017. Vol. 350. P. 13–20.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.01.021>
59. Studt F., Abild-Pedersen F., Bligaard T., Sorensen R.Z., Christensen C.H., Norskov J.K. // *Science*. 2008. Vol. 320, N 5881. P. 1320–1322.
<https://doi.org/10.1126/science.1156660>
60. Yan N., Chen X. // *Nature*. 2015. Vol. 524, N 7564. P. 155–157.
<https://doi.org/10.1038/524155a>
61. Fang Y., Duan B., Lu A., Liu M., Liu H., Xu X., Zhang L. // *Biomacromolecules*. 2015. Vol. 16, N 4. P. 1410–1417.
<https://doi.org/10.1021/acs.biomac.5b00195>
62. Duan B., Zheng X., Xia Z., Fan X., Guo L., Liu J., Wang Y., Ye Q., Zhang L. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. Vol. 54, N 17. P. 5152–5156.
<https://doi.org/10.1002/anie.201412129>
63. Duan B., Gao X., Yao X., Fang Y., Huang L., Zhou J., Zhang L. // *Nano Energy*. 2016. Vol. 27. P. 482–491.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.07.034>
64. Zhao L., He R., Rim K.T., Schiros T., Kim K.S., Zhou H., Gutierrez C., Chockalingam S.P., Arguello C.J., Palova L., Nordlund D., Hybertsen M.S., Reichman D.R., Heinz T.F., Kim P., Pinczuk A., Flynn G.W., Pasupathy A.N. // *Science*. 2011. Vol. 333, N 6045. P. 999–1003.
<https://doi.org/10.1126/science.1208759>
65. Schiros T., Nordlund D., Palova L., Prezzi D., Zhao L., Kim K.S., Wurstbauer U., Gutierrez C., Delongchamp D., Jaye C., Fischer D., Ogasawara H., Pettersson L.G.M., Reichman D.R., Kim P., Hybertsen M.S., Pasupathy A.N. // *Nano Lett.* 2012. Vol. 12, N 8. P. 4025–4031.
<https://doi.org/10.1021/nl301409h>
66. Li X., Pan Y., Yi H., Hu J., Yang D., Lv F., Li W., Zhou J., Wu X., Lei A., Zhang L. // *ACS Catal.* 2019. Vol. 9, N 5. P. 4632–4641.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01001>
67. Liu B., Wang Y., Peng H.-Q., Yang R., Jiang Z., Zhou X., Lee C.-S., Zhao H., Zhang W. // *Adv. Mater.* 2018. Vol. 30, N 36. Article 1803144.
<https://doi.org/10.1002/adma.201803144>
68. Boucher M.B., Zugic B., Cladaras G., Kammert J., Marcinkowski M.D., Lawton T.J., Sykes E.C.H., Flytzani-Stephanopoulos M. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. Vol. 15, N 29. P. 12187–12196.
<https://doi.org/10.1039/C3CP51538A>
69. Aich P., Wei H., Basan B., Kropf A.J., Schweitzer N.M., Marshall C.L., Miller J.T., Meyer R. // *J. Phys. Chem. C*. 2015. Vol. 119, N 32. P. 18140–18148.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01357>
70. Yan H., Cheng H., Yi H., Lin Y., Yao T., Wang C., Li J., Wei S., Lu J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. Vol. 137, N 33. P. 10484–10487.
<https://doi.org/10.1021/jacs.5b06485>
71. Delley M.F., Silaghi M.-C., Nunez-Zarur F., Kovtunov K.V., Salnikov O.G., Estes D.P., Koptug I.V., Comas-Vives A., Coperet C. // *Organometallics*. 2017. Vol. 36, N 1. P. 234–244.
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00744>
72. Estes D.P., Siddiqi G., Allouche F., Kovtunov K.V., Safonova O.V., Trigub A.L., Koptug I.V., Coperet C. // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. Vol. 138, N 45. P. 14987–14997.
<https://doi.org/10.1021/jacs.6b08705>
73. Zhang B., Asakura H., Zhang J., Zhang J., De S., Yan N. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. Vol. 55, N 29. P. 8319–8323.
<https://doi.org/10.1002/anie.201602801>
74. Аксенов И.А. Наноструктурированные катализаторы селективного гидрирования ацетиленовых и диеновых углеводородов. Дис. ... к.х.н. М.: МГУ, 2014. 150 с.
75. Liu B., Liu L., Wang Z., Chai Y., Liu H., Yin C., Liu C. // *Catal. Today*. 2017. Vol. 282, Part. 2. P. 214–221.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.08.020>
76. Wichmann J., Huguenin P., Adam G. // *J. Label. Compd. Radiopharm.* 2000. Vol. 43, N 1. P. 1–10. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1344\(200001\)43:1<1::AID-JLCR285>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1344(200001)43:1<1::AID-JLCR285>3.0.CO;2-N)
77. Atwell G.J., Denny W.A. // *J. Label. Compd. Radiopharm.* 2007. Vol. 50, N 1. P. 7–12.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.1147>
78. Szammer J., Simon-Trompler E., Banka Z., Szunyog J., Klebovich I. // *J. Label. Compd. Radiopharm.* 2005. Vol. 48, N 9. P. 693–700.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.964>
79. Egan J.A., Filer C.N., Pounds S., Connors T., Knight E. jr., Hudkins R.L. // *J. Label. Compd. Radiopharm.* 2005. Vol. 48, N 5. P. 331–335.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.927>
80. Larsen U.S., Begtrup M., Martiny L. // *J. Label. Compd. Radiopharm.* 2005. Vol. 48, N 6. P. 429–434.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.938>
81. Seltzman H.H., Foster M.C., Wyrick C.D., Burgess J.P., Carroll F.I. // *J. Label. Compd. Radiopharm.* 2005. Vol. 48, N 8. P. 589–596.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.952>
82. Kingston L.P., Lockley W.J.S., Mather A.N., Coombs M.E., Wilkinson D.J. // *Seventh Int. Symp. on: The Synthesis and Applications of Isotopes and*

- Isotopically Labelled Compounds: Abstracts. Dresden, Germany, 2000. P. 50.
83. *Marek A., Pedersen M.H.F., Vogensen S.B., Clausen R.P., Frolund B., Elbert T.* // J. Label. Compd. Radiopharm. 2016. Vol. 59, N 12. P. 476–483.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.3432>
84. *Bragg R.A., Bushby N., Ericsson C., Kingston L.P., Ji H., Elmore C.S.* // J. Label. Compd. Radiopharm. 2016. Vol. 59, N 11. P. 454–461.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.3437>
85. *Filer C.N.* // J. Label. Compd. Radiopharm. 2017. Vol. 60, N 2. P. 96–109.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.3480>
86. *Marek A., Pedersen M.H.F.* // Tetrahedron. 2015. Vol. 71, N 6. P. 917–921.
<https://doi.org/10.1016/j.tet.2014.12.086>
87. *Gibbs A.R., Morimoto H., VanBrocklin H.F., Williams P.G., Biegona A.* // J. Label. Compd. Radiopharm. 2002. Vol. 45, N 5. P. 395–400.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.561>
88. *Eriksson J., Ulin J., Langstrom B.* // J. Labelled Compd. Radiopharm. 2006. Vol. 49, N 13. P. 1177–1186.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.1135>
89. *Pounds S.* Synthesis and Applications of Isotopically Labeled Compounds / Eds D.C. Dean, C.N. Filer, K.E. McCarthy. Chichester: Wiley, 2004. Vol. 8. P. 63–66.
90. *Pounds J.S.* Patent WO 2004108636. 2003.
91. *Pounds J.S.* Patent US 8329934B2. 2012.
92. *Шевченко В.П., Нагаев И.Ю., Алфеева Л.Ю., Андреева Л.А., Шевченко К.В., Мясоедов Н.Ф.* // Радиохимия. 2006. Т. 48, № 3. С. 267–271.
93. *Шевченко К.В., Нагаев И.Ю., Алфеева Л.Ю., Андреева Л.А., Каменский А.А., Левицкая Н.Г., Шевченко В.П., Гривенников И.А., Мясоедов Н.Ф.* // Биоорганическая химия. 2006. Т. 32, № 1. С. 64–70.
94. *Maxwell B.D., Bronstein J.C.* // J. Label. Compd. Radiopharm. 2005. Vol. 48, N 14. P. 1049–1054.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.1021>
95. *Latli B., Stiasni M., Hrapchak M., Li Z., Grinberg N., Lee H., Busacca C.A., Senanayake C.H.* // J. Label. Compd. Radiopharm. 2016. Vol. 59, N 13. P. 557–564.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.3463>
96. *Sonnenberger S., Lange S., Langner A., Neubert R.H.H., Dobner B.* // J. Label. Compd. Radiopharm. 2016. Vol. 59, N 12. P. 531–542.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.3443>
97. *Шевченко В.П., Нагаев И.Ю., Мясоедов Н.Ф.* // Радиохимия. 2009. Т. 51, № 2. С. 156–160.
98. *Bupp J.E., Tanga M.J.* // J. Label. Compd. Radiopharm. 2016. Vol. 59, N 7. P. 291–293.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.3397>
99. *Malmquist J., Bernlind A., Sandell J., Strom P., Waldman M.* // J. Label. Compd. Radiopharm. 2012. Vol. 55, N 2. P. 80–83.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.1955>
100. *Filer C.N.* // J. Label. Compd. Radiopharm. 2010. Vol. 53, N 3. P. 120–129.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.1737>
101. *Meisterhans C., Nuckel S.C., Zeller A.* // J. Label. Compd. Radiopharm. 2010. Vol. 53, N 5–6. P. 253–257.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.1762>
102. *Pounds S.* // Presentation at the IIS-CED Symp. Bad Soden, Germany, 2003. P. 25–26. Personal communication.
103. *Ahern D.G., Seguin R.J., Filer C.N.* // J. Label. Compd. Radiopharm. 2002. Vol. 45, N 5. P. 401–405.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.562>
104. *Tu Y., Zhong J., Wang H., Pan J., Xu Z., Yang W., Luo Y.* // J. Label. Compd. Radiopharm. 2016. Vol. 59, N 13. P. 546–551.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.3446>
105. *Sun K., Fang C., Yang W., Xu Z., Wang H., Sun W., Luo Y., Xu Y.* // J. Label. Compd. Radiopharm. 2016. Vol. 59, N 13. P. 552–556.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.3447>
106. *Шевченко В.П., Нагаев И.Ю., Шевченко К.В., Мясоедов Н.Ф., Бочкарева Н.В., Коломиец Л.А., Кондакова И.В.* // Радиохимия. 2004. Т. 46, № 5. С. 458–463.
107. *Бочкарева Н.В., Кондакова И.В., Коломиец Л.А., Мунтян А.Б., Шевченко В.П., Нагаев И.Ю., Шевченко К.В., Мясоедов Н.Ф., Дорофеева Н.Н.* // Бюл. эксперим. биологии и медицины. 2006. Т. 142, № 10. С. 462–464.
108. *Безуглов В.В., Грецкая Н.М., Блаженкова А.В., Андрианова Е.Л., Акимов М.Г., Бобров М.Ю., Назимов И.В., Кисель М.А., Шарко О.Л., Новиков А.В., Краснов Н.В., Шевченко В.П., Шевченко К.В., Вьюнова Т.В., Мясоедов Н.Ф.* // Биоорганическая химия. 2006. Т. 32, № 3. С. 258–267.
109. *Шевченко В.П., Нагаев И.Ю., Алфеева Л.Ю., Андреева Л.А., Климова П.А., Малкин А.В., Шевченко К.В., Мясоедов Н.Ф.* // Радиохимия. 2006. Т. 48, № 3. С. 260–266.
110. *Lindelof A., Ericsson C., Simonsson R., Nilsson G., Gronberg G., Elmore C.S.* // J. Label. Compd. Radiopharm. 2016. Vol. 59, N 9. P. 340–345.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.3409>
111. *Allen P., Bragg R.A., Caffrey M., Ericsson C., Hickey M.J., Kingston L.P., Elmore C.S.* // J. Label. Compd. Radiopharm. 2017. Vol. 60, N 2. P. 124–129.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.3483>
112. *Shevchenko V.P., Nagaev I.Yu., Myasoedov N.F., Susan A.B., Switek K.-H., Braunger H.* // J. Label.

- Compd. Radiopharm. 2006. Vol. 49, N 5. P. 421–427.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.1061>
113. Rotert G., Fan L., Shevchenko V.P., Nagaev I.Yu., Myasoedov N.F., Susan A.B. // J. Label. Compd. Radiopharm. 2006. Vol. 49, N 10. P. 849–856.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.1091>
114. Shevchenko V.P., Nagaev I.Yu., Myasoedov N.F., Susan A.B., Anderskewitz R., Birke F.W., Switek K.H. // J. Label. Compd. Radiopharm. 2003. Vol. 46. N 3. P. 221–230.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.661>
115. Oba M., Ohkuma K., Hitokawa H., Shirai A., Nishiyama K. // J. Label. Compd. Radiopharm. 2006. Vol. 49, N 3. P. 229–235.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.1038>
116. Oba M., Kobayashi M., Oikawa F., Nishiyama K., Kainosho M. // J. Org. Chem. 2001. Vol. 66. N 17. P. 5919–5922.
<https://doi.org/10.1021/jo010263r>
117. Pajak M., Palka K., Winnicka E., Kanska M. // J. Label. Compd. Radiopharm. 2016. Vol. 59, N 1. P. 4–8.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.3357>
118. Wolf J.R. // J. Label. Compd. Radiopharm. 2016. Vol. 59, N 2. P. 38–47.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.3359>
119. Arai K., Wakabayashi K., Soga K., Hoson T. // Physiology. 2010. Vol. 167, N 10. P. 800–804.
<https://doi.org/10.1016/j.jplph.2010.01.002>
120. Rivera N.R., Moore J., Schenk D.J., Wang H., Hesk D., Mergelsberg I. // Tetrahedron Lett. 2016. Vol. 57, N 10. P. 1090–1092.
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2016.01.087>
121. Pajak M., Palka K., Winnicka E., Kanska M. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2018. Vol. 317, N 2. P. 643–666.
<https://doi.org/10.1007/s10967-018-5932-z>
122. Щепина Н.Е., Аврорин В.В., Бадун Г.А., Федосеев В.М., Уханов С.Е., Льюис С.Б. // Радиохимия. 2007. Т. 49. № 6. С. 551–553.
123. Щепина Н.Е., Аврорин В.В., Бадун Г.А., Федосеев В.М., Уханов С.Е., Льюис С.Б. // Радиохимия. 2009. Т. 51, № 2. С. 167–169.
124. Щепина Н.Е., Аврорин В.В., Бадун Г.А., Федосеев В.М., Уханов С.Е., Льюис С.Б. // Радиохимия. 2010. Т. 52, № 3. С. 274–276.
125. Щепина Н.Е., Бойко И.И., Александрова Г.А. // Химико-фармацевтический журнал. 2011. Т. 45, № 3. С. 30–32.
126. Shchepina N.E., Avrorin V.V., Badun G.A., Bumagin N.A., Lewis S.B., Shurov S.N. // Org. Med. Chem. Lett. 2012. Vol. 2, N 14. P. 1–5.
<https://doi.org/10.1186/2191-2858-2-14>
127. Shchepina N.E., Avrorin V.V., Badun G.A., Lewis S.B., Shurov S.N. // ISRN Org. Chem. 2012. Vol. 2012. Article ID 526867.
<https://doi.org/10.5402/2012/526867>
128. Shchepina N.E., Avrorin V.V., Badun G.A., Shurov S.N., Shchepin R.V. // Radiochim. Acta. 2020. Vol. 108, N 2. P. 105–111.
129. Щепина Н.Е., Аврорин В.В., Бадун Г.А., Уханов С.Е. // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 1. С. 84–86.
130. Щепина Н.Е., Аврорин В.В., Бадун Г.А., Шулов С.Н., Щепин Р.В. // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 3. С. 260–263.
131. Щепина Н.Е., Аврорин В.В., Бадун Г.А., Шулов С.Н., Щепин Р.В. // Радиохимия. 2020. Т. 62, № 1. С. 73–78.
132. Hickey M.J., Kingston L.P., Lockley W.J.S., Allen P., Mather A., Wilkinson D.J. // J. Label. Compd. Radiopharm. 2007. Vol. 50, N 5–6. P. 286–289.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.1233>
133. Wan Y., Jakway J.P., Qiu H., Shah H., Garlisi C.G., Tian F., Ting P., Hesk D., Egan R.W., Billah M.M., Umland S.P. // Eur. J. Pharmacol. 2002. Vol. 456, N 1–3. P. 1–10.
[https://doi.org/10.1016/S0014-2999\(02\)02621-3](https://doi.org/10.1016/S0014-2999(02)02621-3)
134. Hesk D., Cesarz D., Magatti C., Voronin K., Lavey C., McNamara P., Koharski D., Saluja S., Hendershot S., Pham H., Truong V. // J. Label. Compd. Radiopharm. 2005. Vol. 48, N 1. P. 11–23.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.891>
135. Ray T., Wu A., Allentoff A.J. // J. Label. Compd. Radiopharm. 2007. Vol. 50, N 5–6. P. 433–434.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.1178>
136. Klei S.R., Golden J.T., Tilley T.D., Bergman R.G. // J. Am. Chem. Soc. 2002. Vol. 124, N 10. P. 2092–2093.
<https://doi.org/10.1021/ja017219d>
137. Klei S.R., Golden J.T., Burger P., Bergman R.G. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2002. Vol. 189, N 1. P. 79–94.
[https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(02\)00192-9](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00192-9)
138. Hesk D., Bignan G., Lee J., Yang J., Voronin K., Magatti C., McNamara P., Koharski D., Hendershot S., Saluja S., Wang S. // J. Label. Compd. Radiopharm. 2002. Vol. 45, N 2. P. 145–155.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.539>
139. Hesk D., Borges S., Hendershot S., Koharski D., McNamara P., Ren S., Saluja S., Truong V., Voronin K. // J. Label. Compd. Radiopharm. 2016. Vol. 59, N 5. P. 190–196.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.3387>
140. Skaddan M.B., Bergman R.G. // J. Label. Compd. Radiopharm. 2006. Vol. 49, N 7. P. 623–634.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.1072>
141. Simonsson R., Stenhagen G., Ericsson C., Elmore C.S. // J. Label. Compd. Radiopharm. 2013. Vol. 56, N 6. P. 334–337.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.3028>

142. Nilsson G.N., Kerr W.J. // *J. Label. Compd. Radiopharm.* 2010. Vol. 53, N 11–12. P. 662–667.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.1817>
143. Brown J.A., Cochrane A.R., Irvine S., Kerr W.J., Mondal B., Parkinson J.A., Paterson L.C., Reid M., Tuttle T., Andersson S., Nilsson G.N. // *Adv. Synth. Catal.* 2014. Vol. 356, N 17. P. 3551–3562.
<https://doi.org/10.1002/adsc.201400730>
144. Parmentier M., Hartung T., Pfaltz A., Muri D. // *Chem. Eur. J.* 2014. Vol. 20, N 36. P. 11496–11504.
<https://doi.org/10.1002/chem.201402078>
145. Powell M.E., Elmore C.S., Dorff P.N., Heys J.R. // *J. Label. Compd. Radiopharm.* 2007. Vol. 50, N 5–6. P. 523–525.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.1239>
146. Brown J.A., Irvine S., Kennedy A.R., Kerr W.J., Andersson S., Nilsson G.N. // *Chem. Commun.* 2008. N 9. P. 1115–1117.
<https://doi.org/10.1039/B715938B>
147. Brown J.A., Irvine S., Kennedy A.R., Kerr W.J., Andersson S., Nilsson G.N. // *J. Labelled Compd. Radiopharm.* 2008. Vol. 51, N 6. P. 257.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.1513>
148. Precht M.H.G., Holscher M., Ben-David Y., Theyssen N., Loschen R., Milstein D., Leitner W. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. Vol. 46, N 13. P. 2269–2272.
<https://doi.org/10.1002/anie.200603677>
149. Traff A., Nilsson G.N., Szabo K.J., Eriksson L. // *J. Organomet. Chem.* 2007. Vol. 692, N 25. P. 5529–5531.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2007.09.009>
150. Herbert J.M., Kohler A.D., McNeill A.H. // *J. Label. Compd. Radiopharm.* 2005. Vol. 48, N 4. P. 285–294.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.921>
151. Yu R.P., Hesk D., Rivera N., Pelczer I., Chirik P.J. // *Nature.* 2016. Vol. 529, N 7585. P. 195–199.
<https://doi.org/10.1038/nature16464>
152. Yu R.P., Darmon J.M., Hoyt J.M., Margulieux G.W., Turner Z.R., Chirik P.J. // *ACS Catal.* 2012. Vol. 2, N 8. P. 1760–1764.
<https://doi.org/10.1021/cs300358m>
153. Yang H., Zarate C., Palmer W.N., Rivera N., Hesk D., Chirik P.J. // *ACS Catal.* 2018. Vol. 8, N 11. P. 10210–10218.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03717>
154. Palmer W.N., Diao T., Pappas I., Chirik P.J. // *ACS Catal.* 2015. Vol. 5, N 2. P. 622–626.
<https://doi.org/10.1021/cs501639r>
155. Palmer W.N., Obligation J.V., Pappas I., Chirik P.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. Vol. 138, N 3. P. 766–769.
<https://doi.org/10.1021/jacs.5b12249>
156. Wencel-Delord J., Droge T., Liu F., Glorius F. // *Chem. Soc. Rev.* 2011. Vol. 40, N 9. P. 4740–4761.
<https://doi.org/10.1039/C1CS15083A>
157. Ellames G.J., Gibson J.S., Herbert J.M., McNeill A.H. // *Tetrahedron.* 2001. Vol. 57, N 46. P. 9487–9497.
[https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)00945-0](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)00945-0)
158. Johansen S.K., Wagner S.H., Jessen C.U., Valsborg J.S., Martiny L. // *J. Label. Compd. Radiopharm.* 2007. Vol. 50, N 5–6. P. 466–467.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.1197>
159. Bushby N., Killick D.A. // *J. Label. Compd. Radiopharm.* 2007. Vol. 50, N 5–6. P. 519–520.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.1236>
160. Allen P.H., Hickey M.J., Kingston L.P., Wilkinson D.J. // *J. Label. Compd. Radiopharm.* 2010. Vol. 53, N 11–12. P. 731–738.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.1825>
161. Herbert J.M. // *J. Label. Compd. Radiopharm.* 2010. Vol. 53, N 11–12. P. 658–661.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.1790>
162. Chappelle M.R., Morgan A.D. // *J. Label. Compd. Radiopharm.* 2004. Vol. 47, N 5. P. 317.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.819>
163. Chappelle M.R., Hawes C.R. // *J. Label. Compd. Radiopharm.* 2010. Vol. 53, N 11–12. P. 745–751.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.1821>
164. Palmer W.N., Zarate C., Chirik P.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. Vol. 139, N 7. P. 2589–2592.
<https://doi.org/10.1021/jacs.6b12896>
165. Kerr W.J., Mudd R.J., Reid M., Atzrodt J., Derdau V. // *ACS Catal.* 2018. Vol. 8, N 11. P. 10895–10900.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03565>
166. Valero M., Weck R., Gussregen S., Atzrodt J., Derdau V. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. Vol. 57, N 27. P. 8159–8163.
<https://doi.org/10.1002/anie.201804010>
167. Danopoulos A.A., Wright J.A., Motherwell W.B. // *Chem. Commun.* 2005. N 6. P. 784–786.
<https://doi.org/10.1039/B415562A>
168. Loh Y.Y., Nagao K., Hoover A.J., Hesk D., Rivera N.R., Colletti S.L., Davies I.W., Macmillan D.W.C. // *Science.* 2017. Vol. 358, N 6367. P. 1182–1187.
<https://doi.org/10.1126/science.aap9674>
169. Yamakawa M., Ito H., Noyori R. // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. Vol. 122, N 7. P. 1466–1478.
<https://doi.org/10.1021/ja991638h>
170. Soni R., Cheung F.K., Clarkson G.C., Martins J.E.D., Graham M.A., Wills M. // *Org. Biomol. Chem.* 2011. N 9. P. 3290–3294.
<https://doi.org/10.1039/C1OB05208J>
171. Keczer S.A., de Lane T.S., Voronin T., Masjedizadeh M.R. // *J. Label. Compd. Radiopharm.* 2005. Vol. 48, N 14. P. 1013–1023.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.1014>
172. Scheigetz J., Berthelette C., Li C., Zamboni R.J. // *J. Label. Compd. Radiopharm.* 2004. Vol. 47, N 12. P. 881–889.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.880>

173. *Ariza X., Asins G., Garcia J., Hegardt F.G., Makowski K., Serra D., Velasco J.* // J. Label. Compd. Radiopharm. 2010. Vol. 53, N 8. P. 556–558.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.1759>
174. Шевченко В.П., Нагаев И.Ю., Шапошников А.И., Шевченко К.В., Белимов А.А., Баташева С.Н., Гоголева Н.Е., Гоголев Ю.В., Мясоедов Н.Ф. // Докл. АН. 2018. Т. 483, № 3. С. 274–278.
175. *Pajak M., Kanska M.* // J. Label. Compd. Radiopharm. 2006. Vol. 49, N 12. P. 1061–1067.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.1123>
176. *Kozłowska M., Kanski R., Kanska M.* // J. Label. Compd. Radiopharm. 2005. Vol. 48, N 3. P. 235–240.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.919>
177. *Kingston L.P., Lockley W.J.S., Mather A.N., Wilkinson D.J.* Synthesis and Applications of Isotopically Labeled Compounds / Eds U. Pleiss, R. Voges. Chichester: Wiley, 2001. Vol. 7. P. 105–108.
178. *Tanga M.J., Bupp J.E., Bradford W.W.* // J. Label. Compd. Radiopharm. 2001. Vol. 44, N 6. P. 405–411.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.468>
179. *Leppala E., Wahala K.* // J. Label. Compd. Radiopharm. 2004. Vol. 47, N 1. P. 25–30.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.793>
180. *Stack D.E., Eastman R.* // J. Label. Compd. Radiopharm. 2016. Vol. 59, N 12. P. 500–505.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.3440>
181. *Shevchenko V.P., Nagaev I.Yu., Bezuglov V.V., Myasoedov N.F., Susan A.B.* // J. Label. Compd. Radiopharm. 2007. Vol. 50, N 5–6. P. 448–449.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.1188>
182. *Myasoedov N.F., Nagaev I.Yu., Shevchenko V.P., Susan A.B., Rotert G.* // J. Label. Compd. Radiopharm. 2004. Vol. 47, N 4. P. 255–257.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.814>
183. Шевченко В.П., Нагаев И.Ю., Мясоедов Н.Ф. // Радиохимия. 2005. Т. 47, № 4. С. 368–373.
184. Шевченко В.П., Нагаев И.Ю., Мясоедов Н.Ф. // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 1. С. 75–81.
185. *Shevchenko V.P., Nagaev I.Yu., Myasoedov N.F., Susan A.B.* // J. Label. Compd. Radiopharm. 2007. Vol. 50, N 5–6. P. 416–417.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.1167>
186. *Hesk D., Voronin K., McNamara P., Royster P., Koharski D., Hendershot S., Saluja S., Truong V., Chan T.M.* // J. Label. Compd. Radiopharm. 2007. Vol. 50, N 2. P. 131–137.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.1206>
187. *Petros R.A., Shah J.* // J. Label. Compd. Radiopharm. 2014. Vol. 57, N 1. P. 53–56.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.3117>
188. *Hesk D., Borges S., Dumpit R., Hendershot S., Koharski D., Lavey C., McNamara P., Voronin K.* // J. Label. Compd. Radiopharm. 2015. Vol. 58, N 2. P. 36–41.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.3261>
189. *Hesk D., Calvert M., McNamara P.* Synthesis and Applications of Isotopically Labeled Compounds / Eds D.C. Dean, C.N. Filer, K.E. McCarthy. Chichester: Wiley, 2004. Vol. 8. P. 51–54.
190. *Maegawa T., Hirota K., Tatematsu K., Mori Y., Sajiki H.* // J. Org. Chem. 2005. Vol. 70, N 25. P. 10581–10583.
<https://doi.org/10.1021/jo0517545>
191. *Ito N., Watahiki T., Maesawa T., Maegawa T., Sajiki H.* // Adv. Synth. Catal. 2006. Vol. 348, N 9. P. 1025–1028.
<https://doi.org/10.1002/adsc.200606053>
192. *Anto S., Getvoldsen G.S., Harding J.R., Jones J.R., Lu S.-Y., Russell J.C.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 2000. N 11. P. 2208–2211.
<https://doi.org/10.1039/B005724J>
193. *Koniarczyk J.L., Hesk D., Overgard A., Davies I.W., McNally A.* // J. Am. Chem. Soc. 2018. Vol. 140, N 6. P. 1990–1993.
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b11710>
194. *Alexakis E., Hickey M.J., Jones J.R., Kingston L.P., Lockley W.J.S., Mather A.N., Smith T., Wilkinson D.J.* // Tetrahedron Lett. 2005. Vol. 46, N 25. P. 4291–4293.
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2005.04.095>
195. *Kruger J., Manmontri B., Fels G.* // Eur. J. Org. Chem. 2005. Vol. 2005, N 7. P. 1402–1408.
<https://doi.org/10.1002/ejoc.200400669>
196. *Lockley W.J.S.* // J. Label. Compd. Radiopharm. 2007. Vol. 50, N 9–10. P. 779–788.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.1421>
197. *Atzrodt J., Derdau V., Kerr W.J., Reid M.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. Vol. 57, N 12. P. 3022–3047.
<https://doi.org/10.1002/anie.201708903>
198. *Moozeh K., So S.M., Chin J.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. Vol. 54, N 32. P. 9381–9385.
<https://doi.org/10.1002/anie.201503616>
199. *Sakamoto T., Mori K., Akiyama T.* // Org. Lett. 2012. Vol. 14, N 13. P. 3312–3315.
<https://doi.org/10.1021/ol3012869>
200. *Arns S., Moreau A., Young R.N.* // J. Label. Compd. Radiopharm. 2010. Vol. 53, N 4. P. 205–207.
<https://doi.org/10.1002/jlcr.1753>
201. *Okano K., Murata K., Ikariya T.* // Tetrahedron Lett. 2000. Vol. 41, N 48. P. 9277–9280.
[https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)01695-6](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)01695-6)
202. *Koike T., Murata K., Ikariya T.* // Org. Lett. 2000. Vol. 2, N 24. P. 3833–3836.
<https://doi.org/10.1021/ol0002572>
203. *Hilton M.C., Dolewski R.D., McNally A.* // J. Am. Chem. Soc. 2016. Vol. 138, N 42. P. 13806–13809.
<https://doi.org/10.1021/jacs.6b08662>

204. Shimada M., Sugimoto O., Sato A., Tanji K.-I. // *Heterocycles*. 2011. Vol. 83, N 4. P. 837–847.
<https://doi.org/10.3987/COM-11-12154>
205. Deng Z., Lin J.-H., Xiao J.-C. // *Nat. Commun.* 2016. Vol. 7. Article 10337.
<https://doi.org/10.1038/ncomms10337>
206. Gerdes G., Chen P. // *Organometallics*. 2004. Vol. 23, N 12. P. 3031–3036.
<https://doi.org/10.1021/om030685m>
207. Ziatdinov V.R., Oxgaard J., Mironov O.A., Young K.J.H., Goddard W.A., Periana R.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. Vol. 128, N 23. P. 7404–7405.
<https://doi.org/10.1021/ja060973k>
208. Hickman A.J., Villalobos J.M., Sanford M.S. // *Organometallics*. 2009. Vol. 28, N 18. P. 5316–5322.
<https://doi.org/10.1021/om900495n>
209. Allais F., Boivin J., Nguyen V.T. // *Beilstein J. Org. Chem.* 2007. Vol. 3, N 46. P. 1–7.
<https://doi.org/10.1186/1860-5397-3-46>
210. Boivin J., Nguyen V.T. // *Beilstein J. Org. Chem.* 2007. Vol. 3, N 45. P. 1–7.
<https://doi.org/10.1186/1860-5397-3-45>
211. Hioe J., Karton A., Martin J.M.L., Zipse H. // *Chem. Eur. J.* 2010. Vol. 16, N 23. P. 6861–6865.
<https://doi.org/10.1002/chem.200903395>
212. Povie G., Marzorati M., Bigler P., Renaud P. // *J. Org. Chem.* 2013. Vol. 78, N 4. P. 1553–1558.
<https://doi.org/10.1021/jo302576c>
213. Povie G., Renaud P. // *Chimia*. 2013. Vol. 67, N 4. P. 250–252.
<https://doi.org/10.2533/chimia.2013.250>
214. Jin J., Newcomb M. // *J. Org. Chem.* 2007. Vol. 72, N 14. P. 5098–5103.
<https://doi.org/10.1021/jo070336s>
215. Jin J., Newcomb M. // *J. Org. Chem.* 2008. Vol. 73, N 12. P. 4740–4742.
<https://doi.org/10.1021/jo800500e>
216. Denes F., Pichowicz M., Povie G., Renaud P. // *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114, N 5. P. 2587–2693.
<https://doi.org/10.1021/cr400441m>
217. Katsnelson A. // *Nat. Med.* 2013. Vol. 19. P. 656.
<https://doi.org/10.1038/nm0613-656>
218. Mullard A. // *Nat. Rev. Drug Discov.* 2016. Vol. 15. P. 219–221.
<https://doi.org/10.1038/nrd.2016.63>
219. Schmidt C. // *Nat. Biotechnol.* 2017. Vol. 35. P. 493–494.
<https://doi.org/10.1038/nbt0617-493>
220. Povie G., Ford L., Pozzi D., Soulard V., Villa G., Renaud P. // *Angew. Chem.* 2016. Vol. 128, N 37. P. 11387–11391.
<https://doi.org/10.1002/ange.201604950>
221. Vityuk A., Khivantsev K., Aleksandrov H.A., Vayssilov G.N., Alexeev O.S., Amiridis M.D. // *ACS Catal.* 2019. Vol. 9, N 2. P. 839–847.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04000>
222. Zheng A., Li S., Liu S.-B., Deng F. // *Acc. Chem. Res.* 2016. Vol. 49, N 4. P. 655–663.
<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00007>
223. Grimme S. // *J. Comput. Chem.* 2006. Vol. 27, N 15. P. 1787–1799.
<https://doi.org/10.1002/jcc.20495>
224. Bhering D.L., Ramirez-Solis A., Mota C.J.A. // *J. Phys. Chem. B*. 2003. Vol. 107, N 18. P. 4342–4347.
<https://doi.org/10.1021/jp022331z>
225. Khivantsev K., Vityuk A., Aleksandrov H.A., Vayssilov G.N., Alexeev O.S., Amiridis M.D. // *J. Phys. Chem. C*. 2015. Vol. 119, N 30. P. 17166–17181.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b03969>
226. Khivantsev K., Vityuk A., Aleksandrov H.A., Vayssilov G.N., Blom D., Alexeev O.S., Amiridis M.D. // *ACS Catal.* 2017. Vol. 7, N 9. P. 5965–5982.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.7b00864>
227. Шевченко В.П., Хагаев И.Ю., Мясоєдов Н.Ф. // *Радиохимия*. 2018. Т. 60, № 2. С. 97–127.
228. Atzrodt J., Derdau V., Kerr W.J., Reid M. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. Vol. 57, N 7. P. 1758–1784.
<https://doi.org/10.1002/anie.201704146>
229. Chen L., Cooper A.C., Pez G.P., Cheng H. // *J. Phys. Chem. C*. 2007. Vol. 111, N 51. P. 18995–19000.
<https://doi.org/10.1021/jp074920g>
230. Chen L., Cooper A.C., Pez G.P., Cheng H. // *J. Phys. Chem. C*. 2008. Vol. 112, N 6. P. 1755–1758.
<https://doi.org/10.1021/jp7119137>
231. Pyle D.S., Gray E.M., Webb C.J. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. Vol. 41, N 42. P. 19098–19113.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.061>
232. Deka R.C., Baishya S. // *Catal. Today*. 2012. Vol. 198, N 1. P. 110–115.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.02.017>
233. Ensafi A.A., Jafari-Asl M., Nabiyani A., Rezaei B., Dinari M. // *Energy*. 2016. Vol. 99. P. 103–114.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.01.042>
234. Han L., Qin W., Jian J., Liu J., Wu X., Gao P., Hultman B., Wu G. // *J. Power Sources*. 2017. Vol. 358. P. 93–100.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.05.026>
235. Mukherjee S., Ramalingam B., Gangopadhyay S. // *J. Mater. Chem. A*. 2014. Vol. 2, N 11. P. 3954–3960.
<https://doi.org/10.1039/C3TA14436D>
236. Nguyen H.T., Huynh L.K., Truong T.N. // *Carbon*. 2017. Vol. 121. P. 248–256.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.05.069>
237. Tierney H.L., Baber A.E., Kitchin J.R., Sykes E.C.H. // *Phys. Rev. Lett.* 2009. Vol. 103. Article 246102.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.246102>

238. Zhou H., Zhang J., Ji D., Yuan A., Shen X. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2016. Vol. 229. P. 68–75.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.04.007>
239. Шевченко В.П., Радилов А.С., Нагаев И.Ю., Шевченко К.В., Рембовский В.Р., Мясоедов Н.Ф. // *Радиохимия.* 2015. Т. 57, № 5. С. 463–465.
240. Шевченко В.П., Нагаев И.Ю., Петунов С.Г., Шевченко К.В., Радилов А.С., Мясоедов Н.Ф. // *Докл. АН.* 2015. Т. 464, № 5. С. 562–567.
241. Баитов А.А., Сидоров Г.В., Мясоедов Н.Ф. // *Радиохимия.* 2007. Т. 49, № 1. С. 89–90.
242. Шевченко В.П., Нагаев И.Ю., Мясоедов Н.Ф. // *Радиохимия.* 2014. Т. 56, № 3. С. 249–251.
243. Шевченко В.П., Нагаев И.Ю., Шевченко К.В., Мясоедов Н.Ф. // *Радиохимия.* 2015. Т. 57, № 4. С. 366–372.
244. Nagaev I.Yu., Shevchenko K.V., Shevchenko V.P., Myasoedov N.F., Grigoriev V.V., Lavrov M.I., Bondarenko E.V., Kalashnikova E.E. // *Mendeleev Commun.* 2018. Vol. 28, N 1. P. 64–65.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.01.021>
245. Сидоров Г.В., Мясоедов Н.Ф. // *Радиохимия.* 2011. Т. 53, № 6. С. 545–546.
246. Шевченко В.П., Нагаев И.Ю., Мясоедов Н.Ф. // *Радиохимия.* 2002. Т. 44, № 1. С. 72–77.
247. Мясоедов Н.Ф., Шевченко В.П., Нагаев И.Ю., Сусан А. Патент RU 2277097. 2004.
248. Myasoedov N.F., Shevchenko V.P., Nagaev I.Yu., Susan A. Patent WO 2006071138A1. 2004.
249. Мясоедов Н.Ф., Шевченко В.П., Нагаев И.Ю. Патент RU 2291147. 2004.
250. Золотарев Ю.А., Фирстова Ю.Ю., Абаимов Д.А., Дадаян А.К., Козик В.С., Новиков А.В., Краснов Н.В., Васьковский Б.В., Назимов И.В., Ковалев Г.И., Мясоедов Н.Ф. // *Биоорганическая химия.* 2009. Т. 35, № 3. С. 323–333.
251. Разживина И.А., Бадун Г.А., Артемкина С.Б., Чернышева М.Г., Ксенофонтов А.Л., Грайфер Е.Д., Гаршев А.В. // *Радиохимия.* 2019. Т. 61, № 1. С. 56–62.
<https://doi.org/10.1134/S003383111901009X>
252. Чернышева М.Г., Буняев В.А., Бадун Г.А. // *Радиохимия.* 2020. Т. 62, № 2. С. 169–174.
<https://doi.org/10.31857/S0033831120020112>
253. Шевченко В.П., Бадун Г.А., Нагаев И.Ю., Чернышева М.Г., Шевченко К.В., Федосеев В.М. // *Вестн. МГУ. Сер. 2: Химия.* 2011. Т. 52, № 3. С. 220–223.
254. Шевченко В.П., Нагаев И.Ю., Шевченко К.В., Чернышева М.Г., Бадун Г.А. // *Перспективные материалы. Спец. вып.* 2010. № 8. С. 263–269.
255. Шевченко В.П., Нагаев И.Ю., Шевченко К.В., Чернышева М.Г., Бадун Г.А., Федосеев В.М., Мясоедов Н.Ф. // *Радиохимия.* 2011. Т. 53, № 3. С. 285–288.
256. Шевченко В.П., Вьюнова Т.В., Нагаев И.Ю., Шевченко К.В., Мясоедов Н.Ф. // *Радиохимия.* 2017. Т. 59, № 5. С. 456–460.
257. Palmer W.N., Chirik P.J. // *ACS Catal.* 2017. Vol. 7, N 9. P. 5674–5678.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.7b02051>
258. Alexakis E., Jones J.R., Lockley W.J.S. // *Tetrahedron Lett.* 2006. Vol. 47, N 29. P. 5025–5028.
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2006.05.106>
259. Шевченко В.П., Нагаев И.Ю., Пронина Т.С., Шевченко К.В., Муртазина А.Р., Сурков С.А., Угрюмов М.В., Мясоедов Н.Ф. // *Докл. АН.* 2018. Т. 480, № 5. С. 551–554.
260. Шевченко В.П., Андреева Л.А., Нагаев И.Ю., Шевченко К.В., Мясоедов Н.Ф. // *Докл. АН.* 2018. Т. 483, № 1. С. 53–54.
261. Шевченко В.П., Андреева Л.А., Нагаев И.Ю., Мясоедов Н.Ф. // *Докл. АН.* 2018. Т. 483, № 2. С. 159–161.
262. Шевченко В.П., Нагаев И.Ю., Мясоедов Н.Ф. // *Докл. АН.* 2013. Т. 448, № 6. С. 668–669.
263. Шевченко В.П., Нагаев И.Ю., Шевченко К.В., Мясоедов Н.Ф. // *Радиохимия.* 2013. Т. 55, № 3. С. 284–288.
264. Шевченко В.П., Нагаев И.Ю., Мясоедов Н.Ф. // *Радиохимия.* 2009. Т. 51, № 2. С. 153–155.
265. Шевченко В.П., Нагаев И.Ю., Мясоедов Н.Ф. // *Радиохимия.* 2009. Т. 51, № 5. С. 452–455.
266. Шевченко В.П., Нагаев И.Ю., Мясоедов Н.Ф. // *Радиохимия.* 2010. Т. 52, № 1. С. 84–86.
267. Шевченко В.П., Нагаев И.Ю., Андреева Л.А., Мясоедов Н.Ф. // *Радиохимия.* 2010. Т. 52, № 3. С. 277–280.
268. Шевченко В.П., Безуглов В.В., Бобров М.Ю., Нагаев И.Ю., Мясоедов Н.Ф. // *Радиохимия.* 2010. Т. 52, № 3. С. 281–284.

ЦЕЗИЙ В ГАЗОВЫХ ВЫБРОСАХ ТЕХНОЛОГИИ ОСТЕКЛЫВАНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ (ОБЗОР НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ)

© 2022 г. С. А. Якунин *

Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов

им. акад. А.А. Бочвара, 123098, Москва ул. Рогова, д. 5а

* e-mail: sergeyayakunin@yahoo.com

Поступила в редакцию 05.08.2021, после доработки 09.11.2021, принята к публикации 16.11.2021

Применительно к технологии остекловывания радиоактивных отходов выполнен обзор литературных источников по поведению цезия и выделению его в газовую фазу. Летучесть цезия при остекловывании наблюдается от 0.02 до 99%. Описаны два направления технологических решений улавливания цезия из газовой фазы: низкотемпературные с применением жидкостных аппаратов и высокотемпературные с улавливанием на алюмосиликатных фильтрах.

Ключевые слова: отработавшее ядерное топливо, переработка, радиоактивные отходы, кальцинация, остекловывание, цезий, летучесть.

DOI: 10.31857/S0033831122040025, **EDN:** FRISSH

При переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) образуются жидкие радиоактивные отходы, содержащие основную массу продуктов деления. Их поведение при остекловывании рассмотрено в ряде работ [1-4]. В настоящей статье представлен обзор информации о поведении цезия в процессах остекловывания (этапы кальцинации и плавления стекла), об условиях его перехода в газовую фазу и о способах улавливания из газового потока.

Содержание цезия в облученном топливе. В ядерном реакторе при делении образуются 17 ра-

диоактивных изотопов цезия с массовыми числами 135 и от 137 до 152. Большинство из них – короткоживущие, и на практике приходится иметь дело только с двумя: ^{135}Cs (период полураспада 2.3×10^6 лет) и ^{137}Cs (30.07 года), а также с двумя продуктами активации – ^{134}Cs (период полураспада 2.065 года) и ^{136}Cs (13.16 сут) [5].

Содержание цезия в топливе реакторов разного типа приведено ниже.

По данным, приведенным в работе [6], после 5-летней выдержки топлива ВВЭР с выгоранием

Таблица 1. Массовая доля цезия в уран-плутониевом нитриде $\text{U}_{0.8}\text{Pu}_{0.2}(\text{N}_{0.98}\text{O}_{0.02})_{0.995}$ в зависимости от выгорания и температуры облучения, % [8]

Температура, К	Химическая форма	Выгорание, ГВт·сут/т						
		20	40	60	80	100	120	140
900	Cs (ж)	0.11	0.23	0.36	0.47	0.6	0.7	0.82
	Cs ₂ Te	0.11	0.22	0.33	0.45	0.57	0.68	0.8
	CsI (ж)	0.042	0.08	0.12	0.15	0.18	0.21	0.24
1200	Cs (ж)	0	0.11	0.24	0.35	0.66	0.975	1.23
	Cs ₂ Te (ж)	0.11	0.22	0.33	0.45	0.29	0.1	0
	CsI (ж)	0.041	0.08	0.114	0.15	0.18	0.21	0.237
1400	Cs (ж)	0	0	0.059	0.18	0.48	0.8	1.06
	Cs ₂ Te (ж)	0.11	0.22	0.33	0.45	0.29	0.1	0
	CsI (ж)	0.033	0.07	0.106	0.14	0.17	0.2	0.23

0.5, 40 и 70 ГВт·сут/т содержание цезия в топливе составляет 68, 5120 и 6950 г/т соответственно.

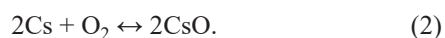
При облучении нитридного топлива ($U_{0.8}Pu_{0.2}$) $N_{0.995}$ до выгорания тяжелых атомов 4.5, 9 и 13.6% массовая доля цезия в продуктах деления (по расчетам) составит 0.4383, 0.8628 и 1.2702% соответственно [7].

В работе [8] приведены полученные расчетным путем массовые доли цезия и его соединений в уран-плутониевом нитриде $U_{0.8}Pu_{0.2}(N_{0.98}O_{0.02})_{0.995}$ в зависимости от выгорания и температуры облучения (табл. 1).

Химические формы цезия в газовой фазе. Цезий при температурах остекловывания может обладать значительной летучестью. Стабильная окисленная форма Cs_2O находится в равновесии с двумя газообразными формами – Cs и CsO , общее парциальное давление которых при 1227°C равно ~0.15 МПа. Это равновесие описывается уравнением



Соотношение двух газов зависит от окислительной способности среды в соответствии с уравнением



Однако при изменении относительного соотношения двух газообразных форм их общее давление остается ~0.15 МПа, поэтому летучесть цезия может не зависеть от окислительных условий [9, 10].

В масс-спектрометрическом исследовании ионов, образующихся при бомбардировке электронами метабората цезия – компонента боросиликатного стекла, содержащего радиоактивные отходы (РАО), был сделан вывод о том, что указанные ионы являются предшественниками продуктов испарения – $CsBO_2 (г)$ и $Cs_2(BO_2)_2 (г)$ [11]. При применении аналогичного метода для изучения состава пара над боросиликатным стеклом $Na_2O-B_2O_3-3SiO_2-0.15Cs_2O$ были обнаружены, кроме указанных в предыдущем абзаце, пары $NaCs(BO_2)_2$ [12].

В присутствии больших количеств водяного пара (до 50%) могут образовываться летучие гидроксиды цезия $CsOH$ и $(CsOH)_2$ [13]. На возможность испарения цезия в элементарном виде, а также в виде соединений Cs_2O и $CsOH$ указывалось и в обзоре МАГАТЭ [14].

Кэнс [15] отмечал, что $CsTcO_4$, по-видимому, может испаряться во время высокотемпературной обработки. Гибсон [3, с. 139] обнаружил, что $CsTcO_4$, $CsOH$ и TcO_3OH являются основными летучими веществами во время нагревания смесей $CsOH/TcO_2$ при температуре выше ~600°C.

Ряд авторов отмечали, что Cs может улетучиваться в виде хлоридов, сульфатов или фторидов [2, с. 12]. Из титаносиликатных композиций и из боросиликатного стекла Cs может испаряться в виде молибдата [16].

Формиат цезия – исходный материал-предшественник для включения в стекло, содержащее ядерные отходы, – подвергается термической конверсии с образованием Cs_2CO_3 , впоследствии испаряющегося [17].

Испарение цезия из кальцинатов и стекол. Данные по летучести цезия из кальцинатов и стекол требуются для определения последствий происшествий во время перевозки или хранения, включая пожар и внезапную потерю целостности контейнера с отходами. Кроме того, данные по летучести необходимы при разработке технологии остекловывания и систем газоочистки.

Уменьшение потерь цезия из расплава стекла возможно путем добавления в расплав веществ, образующих термостойкие соединения с Cs_2O (титанаты, молибдаты, бораты). Приводятся данные по снижению потерь цезия при 1000°C в течение 1 ч в зависимости от отношения массы добавок TiO_2 , MoO_3 и B_2O_3 к массе Cs_2O , содержащегося в стекле [18].

От 1 до 5% цезия в отходах, отвержденных в контейнере (ITS – In-Tank Solidified), с массовой долей цезия 1.4% улетучивается при плавлении загрузок, содержащих 10–40 мас% ITS и 50–70 мас% измельченного базальта. Добавление в такие расплавы 2–16 мас% B_2O_3 снижает улетучивание цезия до 1% или меньше [19].

Щелочной шлак, хранящийся в резервуарах для отходов завода Саванна Ривер в США, было предложено отверждать в боросиликатное стекло, содержащее до 45 мас% исходного шлама. Для плавления при 1150°C оптимальный состав стеклокомпозиции содержал (мас%) 52.5 SiO_2 , 10.0 B_2O_3 , 22.5 Na_2O , 5.0 CaO и 10.0 TiO_2 . Сульфат имеет ограниченную растворимость; при массовой доле сульфата 0.8–

1.0% образуется отдельная водорастворимая, богатая цезием, фаза. Во время плавления улетучивается ~0.5% цезия [20].

Летучесть цезия из цинкборосиликатного стекла, содержащего 25 мас% кальцината, из имитированных высокоактивных отходов (ВАО) и самого кальцината определяли в диапазоне 800–1200°C [21]. Испытуемое стекло содержало 21.64% ZnO (из фритты) и 1.91% Cs₂O (из кальцината). Cs был обнаружен в парах как стекла, так и кальцината. При температуре ниже 1200°C скорость испарения Cs была ниже для стекла, но при 1200°C скорость была примерно одинаковой как для стекла, так и для кальцината. Кроме того, наклон графиков Аррениуса для Cs был выше для стекла, что указывает на то, что из стекла при температуре выше 1200°C будет потеряно больше Cs, чем из кальцината.

Автор предыдущего исследования позднее опубликовал результаты определения летучести цезия из семи имитированных высокорadioактивных остеклованных отходов, двух суперкальцинатов и одного обычного кальцината в интервале 800–1300°C [1]. Суперкальцинаты готовились добавлением химикатов к потоку имитированных ВАО для получения первичных кристаллических фаз. Состав паров почти не зависел от температуры. Два суперкальцината менее летучи, чем любое из стекол, в частности, при сравнении потерь цезия. Цезий и молибден – наиболее летучие элементы в суперкальцинатах, тогда как цезий – единственный наиболее летучий элемент в других материалах. Летучесть всех материалов значительна только при температуре выше примерно 700°C, но ничтожна при температуре хранения отходов. Два суперкальцината были менее летучи, чем любое из стекол, в частности по потерям Cs, который оказался наиболее летучим элементом в стеклах и обычном кальцинатах, отличавшимся от других испытуемых материалов повышенным содержанием ZrO₂, MoO₃, RuO₂ и Cs₂O.

Улетучивание оксида цезия составляло в среднем 0.11 мг/см² в образцах стекла, содержащих 0.06 мас% Cs₂O, изменяясь в пределах от 0.09 до 0.2 мг/см² [22, 23]. Летучесть Cs₂O существенно не подавлялась при добавлении TiO₂ в расплав стекла, как того следовало ожидать, исходя из данных работы [1]. Добавление Cs в расплав в виде цезийсодержащего цеолита, а не в виде раствора Cs₂CO₃ не

повлияло на улетучивание цезия. В диапазоне 0.03–0.09 мас% Cs₂O в расплаве летучесть Cs₂O увеличивалась с увеличением содержания Cs в расплаве.

В техническом отчете Национального бюро стандартов США [24] отмечалось, что метабораты щелочных металлов являются преобладающими компонентами пара при испарении стекла, содержащего имитированные ядерные отходы. Результаты исследования указывают на наибольшую значимость Cs для переноса паров радионуклидов.

Испытывалось испарение ¹³⁴Cs из имитированных остеклованных ВАО во время нескольких разогревов до 400–1000°C. [25]. Результаты показали, что температурную зависимость количества ¹³⁴Cs, взвешенного в воздухе внутри контейнера, можно разделить на две категории. По мере роста температуры более 500°C количество ¹³⁴Cs, взвешенного в воздухе внутри контейнера, также росло. С другой стороны, для температур <500°C удельная активность ¹³⁴Cs, взвешенного в воздухе внутри контейнера, была почти постоянной (23 Бк/см³) после нескольких разогревов до максимальной температуры 1000°C, когда стекло содержит 1.62×10^{10} Бк ¹³⁴Cs. В этом случае загрязнение воздуха цезийсодержащим материалом внутри контейнера считается значительным даже при температуре хранения отходов <500°C.

Летучесть ¹³⁷Cs из боросиликатного стекла, содержащего реальные ВАО, измеряли в почти закрытом контейнере из нержавеющей стали [26]. Температурная зависимость летучести ¹³⁷Cs близка к полученной в предыдущем исследовании [25] с использованием ¹³⁴Cs. Загрязнение воздуха за счет ¹³⁷Cs в контейнере при 400°C было оценено в 1.8×10^2 Бк/см³ при условии, что в стекле находилось реальное количество ¹³⁷Cs, ожидаемое в остеклованных отходах.

Летучесть цезия в процессах остекловывания. В различных источниках приводятся разные сведения о летучести (переходе цезия в газовую фазу в технологических процессах остекловывания).

На установке PIVER (Фрация), работавшей в 1963–1973 гг. для остекловывания жидких ВАО от переработки топлива на основе природного урана, максимальный унос цезия с парогазовой фазой составил 0.1% [14, 27].

Таблица 2. Характеристики уноса цезия из плавителя [29]

Среда загрузки	Номер испытания	Температура пространства плавителя, °C	Температура отходящего газа, °C	Коэффициент очистки от цезия	Степень уноса цезия, %
Щелочная	PSCM-1	400	375	51	2
	LFCM-4	600	375	57	1,8
	PSCM-2	400–800	375	3	33
	LFCM-6	600	400	10	10
	Среднее	–	–	30	3,3
Кислотная	LFCM-7	300	250	12	8,3
	PSCM-3	500	300	3,8	26
	PSCM-4	400	275	16	6,3
	PSCM-5	520	375	9.4	11

В соответствии с данными, полученными в Тихоокеанской северо-западной лаборатории США (PNL – Pacific Northwest Laboratory), при кальцинировании нерадиоактивных имитаторов отходов потери цезия из распылительного кальцинатора малы – ~0.034%. В опытах, проведенных на распылительном кальцинаторе пилотного масштаба, совмещенном с контейнерным плавителем, средние потери цезия составили 0.02, а максимальные – 0.087%. Не обнаружено корреляции между летучестью и содержанием H^+ или летучестью и температурой процесса [28].

При кальцинации неkomмерческих жидких ВАО на установке кальцинации отходов в США коэффициент очистки (КО) от цезия в кальцинаторе ожигенного слоя, совмещенном с циклоном, составлял 2.5–12 [14].

При кальцинации во вращающейся печи жидких ВАО от переработки топлива с природным ураном в цехе остекловывания в Маркуле (Франция, AVM – Atelier de vitrification de Marcoule) КО от цезия составлял 6.4–11.5 [14].

В СССР при применении керамического плавителя с жидкостным дозированием (LCFM – Liquid-Fed Ceramic Melter) для остекловывания неkomмерческих жидких ВАО потери цезия на выходе из плавителя составляли 0.6–1.0%, но при добавлении в загрузку сахара (150 г/дм³) потери цезия снижались до 0.2–0.3% [14].

В табл. 2 представлены экспериментальные значения коэффициентов очистки от цезия для опытов с оборонными отходами в PNL и следующие из этих коэффициентов доли уноса цезия [29]. На при-

мере испытания PSCM-6 в керамическом плавителе пилотного масштаба (Pilot-Scale Ceramic Melter) показано, что весь цезий уносился в виде твердых частиц.

Анализ распределения по размерам образованных в LFCM аэрозолей показал, что за эти потери ответственны два независимых механизма – унос загрузки и испарение–конденсация [30].

Конструкция камеры плавителя и связанного с ней выпускного патрубка может влиять на общие КО в плавителе за счет влияния на эффективность разгрузки. Однако, поскольку эта эффективность является строгой функцией диаметра аэрозолей, данный конструктивный параметр мог бы влиять только на унос больших частиц. Поскольку для потерь полуплетучих компонентов этот механизм не является доминирующим, на потери цезия не влияет конструкция выходного патрубка [30].

Для большинства полуплетучих элементов, включая цезий и ртуть, галоидные компоненты загрузки, по-видимому, определяют и ограничивают скорость испарения. В большинстве испытаний PNL хлор вводился в пульпы LFCM как примесь компонента загрузки $Fe(OH)_3$. Было обнаружено, что изменчивость КО по полуплетучим щелочным элементам напрямую связана, в том числе, с наличием хлора в потоке загрузки. Это означает, что выбросы из LFCM щелочных элементов, в том числе цезия, преимущественно состоят из хлорсодержащих соединений. Содержание хлора в аэрозольных выбросах изменяется так же, как содержание в них щелочных компонентов [30].

Можно достаточно надежно утверждать, что характеристики отходящего газа плавителя по цезию не являются строгой функцией содержания цезия в загрузке [30].

Лабораторные и укрупненные испытания в условиях проекта PAMELA (ФРГ) выполнялись с использованием растворов имитированного концентрата низкообогащенных отходов, меченных радиоизотопами ожидаемых летучих продуктов деления [13]. В частности, исходный раствор содержал цезий (1.5 г/дм^3 в виде CsNO_3).

Унос цезия в отходящий газ на лабораторной установке VITRILAB (Бельгия) широко изменялся в разных опытах. Минимальный и максимальный наблюдаемые уносы были 0.3 и 20% соответственно, а средняя величина для всех опытов была 4%, что соответствовало КО 25. Охлаждение газов до 120°C приводило к почти полной конденсации летучих оксидов цезия в субмикронные аэрозоли [13].

Потери цезия в отходящий газ на укрупненной санитарной установке для фильтрации неидентифицированных веществ (Бельгия, RUFUS - Retention Unit for the Filtration of Unidentified Species) уменьшались с 15 до 4% при уменьшении средней температуры поверхности стекла с 800 до 400°C [13].

В работе [31] показано, как КО от цезия в плавителе LFCM зависит от среды поступающих отходов. При щелочной среде КО был равен 30, при формиатной (восстановительной) – 28, а при нитратной (окислительной) – 73.

Коэффициент очистки от цезия в плавителе установки PAMELA составил 26.5, что соответствует доле уноса цезия в отходящий газ 3.77% [32].

В испытании керамического плавителя пилотного масштаба в рамках Хэнфордской программы остекловывания отходов [33] был получен КО от цезия 83.

Основными радиоактивными компонентами в загрузке плавителя установки обработки оборонных отходов (США, DWPF – Defense Waste Processing Facility) были ^{137}Cs и ^{90}Sr . 2–3% ^{137}Cs испарялось и конденсировалось в отходящем газе в виде аэрозольных частиц $0.2\text{--}1 \text{ мкм}$ [4, 34].

Дальнейшие испытания плавителя DWPF показали, что при проектном значении КО от цезия, равном 15, был достигнут КО 132 [4, 35, 36].

При получении фосфатного стекла из имитаторов РАО на установке ЭП-100 (СССР) потери плавителя составляли до 0.6% ^{137}Cs [37, 38].

Средние коэффициенты очистки от цезия входных потоков плавителей с джоулевым нагревом при переработке жидких низкоактивных отходов изменялись от 2.2 до 140 [2]. Образование элементарного цезия термодинамически неожиданно ни в плавителе, ни в отходящем газе. Испытания плавителей проводили при различных условиях (например, скорости подачи исходного потока, температуре, скорости потока отходящего газа, рН, покрытия холодным слоем и т.д.) при загрузках различного состава, что могло влиять на изменения КО. Цезий присутствовал в отходящем газе в концентрации, которая не соответствовала уносу твердых частиц. Тем самым первичным механизмом уноса цезия из плавителя авторами указанного обзора [2] было определено испарение с последующей конденсацией. Летучие соединения цезия не были идентифицированы, однако унос хлора коррелировал с уносом цезия, что предполагало испарение цезия в виде CsCl . Однако ввиду ограниченности данных баланс по хлору не был установлен. Из-за сложного состава исходного раствора-пульпы химическая реакция, приводящая к осаждению соединения цезия, могла влиять на испарение цезия из плавителя.

В опытах на керамическом плавителе с радиоактивным жидкостным дозированием остекловывались имитаторы отходов, содержащие очень большое количество радиоактивного ^{137}Cs . Содержание Cs_2O в стекле варьировалось от 2.08 до 5.74 мас%. КО от цезия составлял около 10 во время нормальной загрузки плавильной печи. При добавлении пиковых загрузок КО увеличивался до 28 [2, 62].

Во время кампании остекловывания в системе пилотного масштаба HWVP [39] средний КО от цезия в плавителе составил 128.

Плавитель, спроектированный для установки остекловывания Ядерного исследовательского центра Карлсруэ (ФРГ), имел проектное значение КО от цезия 30 [40]. Испытания на имитированных отходах показали более высокое значение – 42.

В обзоре работ по остекловыванию натрийсодержащих отходов [41] значения коэффициента очистки от цезия изменялись в интервале 1.7–49.

Таблица 3. Коэффициенты очистки от цезия в отдельных аппаратах систем обработки отходящих газов

Аппарат	Установка, организация	Страна	КО от Cs	Источник
Конденсатор	HLWIP ^a	США	1.2–19.5	[14]
	AVM	Франция	404–420	
Скруббер	RUFUS	Бельгия	1.2–2.4	[13]
	WSP	США	11–2750	[14]
	HLWIP ^a	США	3.2–36.3	
	AVM	Франция	5.3–8.4	
	PNL	США	11–18	[29]
	VITRILAB II	Бельгия	1.7–3.3	[13]
	VITRILAB III		4.5–160	
	RUFUS		2.5–4	
	PNL	США	4.9–61	[31]
	IDMS ^b	США	2.7–28.5	[4, 35, 36]
Силикагелевый адсорбер	WSP	США	3–2000	[14]
Фильтры аэрозолей			1–3000	
Кислотная колонна	AVM	Франция	7060–24600	
Эжектор Вентури	VITRILAB II	Бельгия	1670–14000	[13]
	VITRILAB III		80–5800	
	RUFUS		22–122	
	PNL	США	7.1–18	[31]
Промывная колонна NO _x	RUFUS	Бельгия	1.2–3.4	[13]
Погружной насадочный скруббер	PNL	США	5.9–9.5	[31]
	PNL	США	3.3	[33]
	PNNL ^b	США	2	[39]
Высокоэффективный туманоуловитель	IDMS ^b	США	314	[4, 35, 36]

^a High-Level Waste Immobilization Program (Программа иммобилизации отходов высокого уровня).

^b Integrated DWPF Melter System (Интегрированная система плавителя DWPF).

^b Pacific Northwest National Laboratory (Тихоокеанская северо-западная национальная лаборатория).

В нерадиоактивных испытаниях индукционного плавителя с холодным тиглем (CCIM – Cold Crucible Induction Melter), проводившихся в США при температуре плавителя 1250–1300°C, получено 10%-ное выделение цезия в отходящий газ (КО = 10) [42].

При испытании индукционного плавителя с холодным тиглем в России при температуре >1000°C на предмет внедрения для остекловывания ВАО потери цезия составили 48–60% [43].

В плавителе передвижной установки остекловывания загрязненной почвы по месту нахождения достигался КО от цезия 130, т.е. 0.77% составлял унос цезия в систему обработки отходящего газа [44].

В более поздних аналогичных испытаниях в системе отходящего газа поступило 2.4% цезия [45].

В дальнейшем считалось, что удержание цезия при остекловывании на месте следует свести к минимуму, перенося проблему иммобилизации цезия на систему переработки отходящего газа, куда поступало 10–99% цезия [46].

Улавливание цезия из отходящих газов плавителей. В описанных в литературе системах обработки отходящих газов плавителей специальных аппаратов для улавливания цезия не обнаружено. Цезий улавливается совместно с другими элементами. В табл. 3 приводятся сведения об очистке от це-

зия, достигаемой в отдельных аппаратах. Как видно из табл. 3, КО от цезия даже в однотипных аппаратах могут различаться в весьма широких пределах, что обусловлено различиями как в составе поступающего газа, так и в конструкциях конкретных аппаратов.

Однако более актуальной проблема летучести паров цезия является при остекловывании отдельной фракции жидких ВАО – резкстракта цезия, а также при высокотемпературном синтезе стеклянных и керамических сердечников цезийсодержащих источников ионизирующего излучения (ИИИ), в которых концентрация радиоактивных изотопов цезия очень высокая [47]. В этом случае необходимы разрабатываемые в последнее время методы «сухого» улавливания цезийсодержащих паров методами высокотемпературной сорбции.

В Корейском исследовательском институте атомной энергии KAERI улавливание паров цезия изучали с использованием фильтрующих материалов на основе летучей золы [48–51], представляющей собой мелкодисперсные частицы размером от 1 до 150 мкм, захваченные дымовым газом, которые образуются из 15–45% угля в качестве побочного продукта при сжигании мелкодисперсного угля.

Посредством газо-твердофазных реакций пары цезия химически реагируют с алюмосиликатными материалами в летучей золе с образованием стабильных соединений цезия (например, $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$, CsAlSiO_4 и $\text{CsAlSi}_3\text{O}_{12}$). Эффективность удаления цезия с помощью зольного фильтра была продемонстрирована в горячих экспериментах.

Однако неопределенность состава летучей золы может вызывать серьезную проблему, когда требуются увеличенные в масштабе установки для улавливания отходящих газов, так как поддерживать хороший контроль качества фильтрующих материалов почти невозможно [52].

Для обеспечения эффективности улавливания в качестве алюмосиликатного фильтра для улавливания цезийсодержащих паров предложено использовать фильтр из пористого легковесного шамота марки ШЛ-0.4, исходного или термообработанного при 1350–1500°C в течение 3 ч [47].

Предложено также использовать алюмосиликатный фильтр, состоящий из кристаллов муллита,

сырьем для изготовления которого является каолинит [52].

Синтезированы керамические высокопористые блочные сорбенты для локализации цезийсодержащих паров с активным слоем из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и SiO_2 , нанесенных на корундовые высокопроницаемые ячеистые материалы, и определены условия образования в процессе высокотемпературной хемосорбции стабильных алюмосиликатов цезия: CsAlSiO_4 (кальсилит) и $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ (поллуцит). [53]. Сорбционная емкость по оксиду цезия в статических и динамических условиях при кальцинации стабильного CsNO_3 составляет 0.07–0.32 г Cs_2O /г сорбента, или в пересчете на активный слой 0.67–1.08 г Cs_2O /г при степени его использования 78–100%.

Впоследствии изготовлен экспериментальный фильтр ВПЯФ-Ц.361490.001 со сменными фильтр-элементами для локализации радионуклидов ^{137}Cs , опытно-промышленные испытания которого успешно проведены на ПО «Маяк» в составе локальной системы газоочистки печи для варки цезий-алюмофосфатного стекла в производстве ИИИ [53].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщены литературные сведения о поведении цезия в процессе остекловывания жидких радиоактивных отходов. Найдено, что содержание основного радиоактивного цезия в различных видах отработавшего ядерного топлива в зависимости от степени выгорания колеблется от 0.07 до 1.3%. Цезий может переходить в газовую фазу в весьма разнообразных химических формах, зависящих от условий процесса и состава исходных веществ.

Цезий является наиболее значимым элементом при испарении кальцинатов и стекол, содержащих радиоактивные вещества, но летучесть цезия, в значительной степени определяемая составом радиоактивных материалов, может быть существенно снижена введением различных добавок в процессах кальцинации и остекловывания. В определенных условиях в процессе остекловывания в газовую фазу переходит до 99% цезия. Первичным механизмом уноса цезия из плавителя определено испарение с последующей конденсацией.

Описаны два направления технологических решений улавливания цезия из газовой фазы: низко-

температурные жидкостные с применением различных аппаратов и высокотемпературные с улавливанием на алюмосиликатных фильтрах. Жидкостные способы находятся на стадиях промышленного применения, промышленных испытаний или промышленного проектирования, высокотемпературные – на стадии исследовательских разработок.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gray W.J. // Radioact. Waste Manag. 1980. Vol. 1, N 2. P. 147–169.
2. Langowski M.H., Darab J.G., Smith P.A. Volatility Literature of Chlorine, Iodine, Cesium, Strontium, Technetium, and Rhenium; Technetium and Rhenium Volatility Testing: PNNL-11052. Richland, Washington: PNNL, 1991. 56 p.
3. CD-ROM: Capture, Retention and Conditioning of Gaseous Radioactive Waste. Annex to Treatment of Radioactive Gaseous Waste. Vienna: IAEA, 2014. 494 p.
4. Jubin R.T., Strachan D.M., Ilas G., Spencer B.B., Soelberg N.R. Radioactive Semivolatiles in Nuclear Fuel Reprocessing: INL/EXT-14-33122. Idaho Falls, Idaho: INL, 2014. 43 p.
5. Гелис В.М., Магомедбеков Э.П., Очкин А.В., Повный С.И. Химия радионуклидов. М.: ПХТУ, 2014. С. 115, 116.
6. Zilberman B.Ya., Puzikov E.A., Ryabkov D.V., Makarychev-Mikhailov M.N., Shadrin A.Yu., Fedorov Yu.S., Simonenko V.A. // At. Energy. 2009. Vol. 107, N 5. P. 333–347.
7. Bondarenko G.G., Androsov A.V., Bulatov G.S., Gedgovd K.N., Lyubimov D.Yu., Yakunkin M.M. // Russ. Metall. (Metally). 2016. Vol. 2016, N 9. P. 879–883.
8. Lyubimov D.Y., Deryabin I.A., Bulatov G.S., Gedgovd K.N. // At. Energy. 2015. Vol. 118, N 1. P. 32–39.
9. Albrethsen A.E., Schwendiman L.C. Volatilization of Fission Products from High Level Ceramic Wastes: BNWL-338. Richland, Washington: PNL. 1967, 38 p.
10. Wilds G.W. Vaporization of Semi-Volatile Components from Savannah River Plant Waste Glass: DP-1504. Aiken, South Carolina: E.I. Du Pont de Nemours and Co. Savannah River Laboratory, 1978. 23 p.
11. Asano M., Yasue Y., Kubo K. // J. Nucl. Sci. Technol. 1984. Vol. 21, N 8. P. 614–624.
12. Asano M., Yasue Y. // J. Nucl. Sci. Technol. 1985. Vol. 22, N 12. P. 1029–1032.
13. Klein M., Weyers C., Goossens W.R.A. // Proc. 18th DOE Nuclear Airborne Waste Management and Air Cleaning Conf. Baltimore, Maryland, Aug. 12–16, 1984. CONF-840806. 1985. Vol. 1. P. 702–731.
14. Control of Semivolatile Radionuclides in Gaseous Effluents at Nuclear Facilities: Tech. Rep. Ser. N 220. Vienna: IAEA, 1982. 68 p.
15. Cains P.W., Yewer K.C., Waring S. // Radiochim. Acta. 1992. Vol. 56, N 2. P. 99–104.
16. Vance E.R., Hayward P.J., Hamon R.F. // J. Am. Ceram. Soc. 1988. Vol. 71, N 7. P. C-318–C-320.
17. Bonnell D.W., Plante E.R., Hastie J.W. // J. Non-Cryst. Solids. 1986. Vol. 84, N 1–3. P. 268–275.
18. Rudolph G., Saidl J., Drobnik S., Guber W., Hild W., Krause H., Müller W. Lab-Scale R+D Work on Fission Product Solidification by Vitrification and Thermite Processes: KFK-1743. Karlsruhe: Gesellschaft für Kernforschung M.B.H., 1972. 32 p.
19. Kupfer M.J., Schulz W.W. The Endothermic Process—Application to Immobilization of Hanford In-Tank Solidified Waste: ARH-2800. Richland, Washington: Atlantic Richfield Hanford Co., 1973. 33 p.
20. Kelley J.A. Evaluation of Glass as a Matrix for Solidification of Savannah River Plant Waste. Nonradioactive and Tracer Studies. Aiken, South Carolina: Du Pont de Nemours (E.I.) and Co. Savannah River Lab., 1975. 28 p.
21. Gray W.J. Volatility of a Zinc Borosilicate Glass Containing Simulated High-Level Radioactive Waste: BNWL-2111. Richland, Washington: Battelle Pacific Northwest Laboratories, 1976. 37 p.
22. Wilds G.W. Vaporization of Semi-Volatile Components from Savannah River Plant Waste Glass: DP-1504. Aiken, South Carolina: E.I. Du Pont de Nemours and Co. Savannah River Lab., 1978. 23 p.
23. Wilds G.W. // Proc. 15th DOE Nuclear Air Cleaning Conf. / Ed. M.W. First. Boston, MA, Aug. 7–10, 1978. CONF-780819. 1979. Vol. 1. P. 95–110.
24. Hastie J.W., Plante E.R., Bonnell D.W. Vaporization of Simulated Nuclear Waste Glass: NBSIR-83-2731. Washington, DC: National Bureau of Standards, 1983.
25. Kamizono H., Kikkawa S., Tashiro S., Nakamura H. // Nucl. Technol. 1986. Vol. 72, N 1. P. 84–88.
26. Kamizono H., Kikkawa S., Togashi Y., Tashiro S. // J. Am. Ceram. Soc. 1989. Vol. 72, N 8. P. 1438–1440.
27. Jouan A., Bonniaud R., Laude F., Sombret C. // Seminar on Radioactive Effluents from Nuclear Fuel Reprocessing Plants: Proc. Karlsruhe, Nov. 23–25, 1977. Luxembourg: Commission of European Communities, 1978. P. 621–652.

28. *Hanson M.S., Goles R.W., Hamilton D.C.* // Management of Gaseous Wastes from Nuclear Facilities: Proc. Symp. Vienna, Feb. 18–22, 1980. Vienna: IAEA, 1980. P. 371–391.
29. *Goles R.W., Sevigny G.J.* Off-Gas Characteristics of Defense Waste Vitrification Using Liquid-Fed Joule-Heated Ceramic Melters: PNL-4819. Richland, Washington: PNL, 1983. 222 p.
30. *Burkholder H.C., Allen C.R.* LFCM Vitrification Technology Quarterly Progress Report July–September 1986: PNL-5904-4. Richland, Washington: PNL, 1987. 80 p.
31. *Scott P.A., Goles R.W., Peters R.D.* Technology of Off-Gas Treatment for Liquid-Fed Ceramic Melters: PNL-5446. Richland, Washington: PNL, 1985. 122 p.
32. Design and Operation of Off-Gas Cleaning Systems at High Level Liquid Waste Conditioning Facilities: Tech. Rep. Ser. N 291. Vienna: IAEA, 1988. 104 p.
33. *Goles R.W., Nakaoka R.K.* Hanford Waste Vitrification Program Pilot-Scale Ceramic Melter Test 23: PNL-7142. Richland, Washington: PNL, 1990. 237 p.
34. *Moeller D.W.* // Proc. 21st DOE/NRC Nuclear Air Cleaning Conference. San Diego, California, Aug. 13–16, 1990. Cambridge, MA: Harvard Air Cleaning Laboratory, 1991. P. 28–41.
35. *Zamecnik J.R., Miller D.H., Carter J.T.* // Proc. 22nd DOE/NRC Nuclear Air Cleaning and Treatment Conference. Denver, Colorado, Aug. 24–27, Cambridge, MA: Harvard Air Cleaning Laboratory, 1992. P. 253–261.
36. *Zamecnik J.R.* Measurement of Cesium and Mercury Emissions from the Vitrification of Simulated High Level Radioactive Waste (U): WSRC-MS-92-268. Aiken, South Carolina: Westinghouse Savannah River Co., Savannah River Site, 1992. 11 p.
37. Design and Operation of High Level Waste Vitrification and Storage Facilities: Tech. Rep. Ser. N 339. Vienna: IAEA, 1992. 109 p.
38. *Андрюшин И.А., Юдин Ю.А.* Обзор проблем обращения с радиоактивными отходами и отработавшим ядерным топливом. Саров: ВНИИЭФ, 2010. 119 с.
39. *Perez J.M., Whitney L.D., Buchmiller W.C., Daume J.T., Whyatt G.A.* HWVP Pilot-Scale Vitrification System Campaign—LFCM-8 Summary Report: PNNL-11096. PNNL, 1996. 216 p.
40. *Perez J.M., Bickford D.F., Day D.E., Kim D.S., Lambert S.L., Marra S.L., Peeler D.K., Strachan D.M., Triplett M.B., Vienna J.D., Wittman R.S.* High-Level Waste Melter Study Report: PNNL-13582. Richland, Washington: PNNL, 2001. 320 p.
41. *Barnes C.M., Taylor D.D.* Review of FY2001 Development Work for Vitrification of Sodium Bearing Waste: INEEL/EXT-02-00194. Idaho Falls, Idaho: INEEL, 2002. 112 p.
42. *Soelberg N., Roach J., Ancho M., Richardson J.* ART CCIM Phase II-A Off-Gas System Evaluation Test Report: INL/EXT-09-15711. Idaho Falls, Idaho: INL, 2009. 54 p.
43. *Stefanovsky S.V., Myshkin Y.V., Adamovich D.V., Beliy M.D.* // Adv. Sci. Technol. 2014. Vol. 94. P. 121–130.
44. *Oma K.H., Timmerman C.L.* // Proc. 18th DOE Nuclear Airborne Waste Management and Air Cleaning Conf. Baltimore, Maryland, Aug. 12–16, 1984. CONF-840806. 1985. Vol. 1. P. 683–701.
45. *Spalding B.P., Jacobs G.K., Dunbar N.W., Naney M.T., Tixier J.S., Powell T.D.* Tracer-Level Radioactive Pilot-Scale Test of in Situ Vitrification for the Stabilization of Contaminated Soil Sites at ORNL: ORNL/TM-12201. Oak Ridge, Tennessee: ORNL, 1992. 200 p.
46. *Spalding B.P.* // Environ. Sci. Technol. 1994. Vol. 28, N 6. P. 1116–1123.
47. *Алой А.С., Стрельников А.В., Соколов В.И., Баранов С.В., Максименко А.Д., Сизов П.В.* Патент RU 2498430. 2012. Опубл. 10.11.2013 // Б.И. № 31.
48. *Shin J.M., Park J.J.* // Korean J. Chem. Eng. 2001. Vol. 18, N 6. P. 1010–1014.
49. *Westphal B.R., Park J.J., Shin J.M., Park G.I., Bateman K.J., Wahlquist D.L.* // Sep. Sci. Technol. 2008. Vol. 43, N 9–10. P. 2695–2708.
50. *Shin J.M., Park J.J., Song K.C., Kim J.H.* // Appl. Radiat. Isot. 2009. Vol. 67, N 7–8. P. 1534–1539.
51. *Park J.J., Shin J.M., Yang J.H., Young H.B., Geun I.P.* // Nukleonika. 2015. Vol. 60, N 3. P. 565–570.
52. *Yang J.H., Yoon J.Y., Lee J.H., Cho Y-Z.* // Ann. Nucl. Energy. 2017. Vol. 103. P. 29–35.
53. *Гаспарян М.Д.* Локализация летучих радионуклидов на керамических высокопористых блочно-ячеистых материалах в процессах обращения с РАО и ОЯТ: Автореф. дис. ... д.т.н. М.: ПХТУ, 2016. 35 с.

ОСОБЕННОСТИ СТЕРЕОХИМИИ УРАНА В ОКСОФТОРИДАХ УРАНИЛА

© 2022 г. В. Н. Сережкин*, Д. В. Пушкин, Л. Б. Сережкина

Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С. П. Королева,
443011, Самара, ул. Акад. Павлова, д. 1
*e-mail: serezhkin@samsu.ru

Поступила в редакцию 26.08.2021, после доработки 12.12.2021, принята к публикации 16.12.2021

Проведен кристаллохимический анализ соединений, в структурах которых ионы UO_2^{2+} координируют атомы фтора и кислорода. Выяснено, что в 193 комплексах, имеющих состав UO_bF_c при $b \geq 2$ и $c \neq 0$, атомы U(VI) проявляют координационные числа 7 и 8. Установлено, что объем полиэдров Вороного–Дирихле атомов U(VI) в комплексах UO_bF_c закономерно уменьшается с ростом параметра $\lambda = c/(b + c)$. Систематизированы данные о важнейших особенностях топологии структурных группировок, возникающих при взаимном связывании комплексов UO_bF_c . Установлено, что 1D (или 3D) структурные группировки, образованные пентагональными бипирамидами UO_2F_5 , которые связаны между собой только общими экваториальными вершинами или ребрами, даже при разном соотношении F : U могут иметь идентичную топологию.

Ключевые слова: уранил, комплексы, фториды, оксофториды, полиэдры Вороного–Дирихле.

DOI: 10.31857/S0033831122040037, **EDN:** FRLGHP

На примере соединений, содержащих в структурах кристаллов координационные полиэдры (КП) или комплексы UX_n , где X = O [1], S [2], Se [3] или Te [4], а n – координационное число (КЧ), было установлено, что объем полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД) атомов урана определяется их степенью окисления и природой халькогена X, но практически не зависит от КЧ и формы КП. В то же время при кристаллохимическом анализе соединений уранила, содержащих гетеролигандные комплексы $\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_b\text{N}_c$ [5] или $\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_b\text{Cl}_c$ [6], выяснилось, что объем ПВД атомов урана линейно увеличивается с ростом параметра $\lambda = c/(b + c)$, который характеризует относительное содержание атомов N или Cl в координационной сфере иона уранила. Эти факты позволили предположить, что зависимость объема ПВД атомов U(VI) в гетеролигандных комплексах UO_bY_c (Y = N или Cl) от величины λ обусловлена увеличением длины экваториальных связей U–Y по сравнению со связями U–O, поскольку орбитальные (r_o) и слейтеровские (r_s) радиусы N или Cl больше, чем для атомов O. Так, для O, N и Cl соответственно $r_o = 0.450, 0.521$ и 0.725 Å, а $r_s = 0.60, 0.65$ и

1.00 Å [7]. Поскольку для атомов F как r_o (0.396 Å), так и r_s (0.50 Å [7]) меньше, чем для атомов O, то с указанной точки зрения следовало ожидать, что в комплексах UO_bF_c с ростом параметра λ будет наблюдаться не увеличение (как в случае UO_bN_c или UO_bCl_c), а уменьшение объема ПВД атомов U(VI). Проверка указанной гипотезы явилась основной целью данной работы, посвященной анализу особенностей стереохимии урана в соединениях уранила, содержащих КП состава UO_bF_c .

Как известно [8, 9], фторсодержащие комплексы уранила давно применяются на некоторых стадиях химической переработки урансодержащих материалов. В кристаллоструктурных базах данных [10, 11] в настоящее время содержатся сведения примерно для 130 соединений, содержащих КП состава UO_bF_c . Отметим, что две трети этих соединений были получены и охарактеризованы за два последних десятилетия, поскольку при гидротермальном синтезе кристаллов соединений U(VI) стали часто применять водные растворы HF [12]. Несмотря на значительный объем накопленной информации, исследование топологии структурных группировок,

образованных только атомами U, O и F, до сих пор не проводилось. Поэтому дополнительной целью работы явился анализ влияния отношения F : U на специфику строения соединений, содержащих комплексы UO_bF_c , с позиций развиваемой нами стереоатомной модели строения кристаллов (СМСК [1–6, 13–16]), которая опирается на параметры ПВД атомов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования явились все соединения U(VI), сведения о которых имеются в базах кристаллоструктурных данных [10, 11] и удовлетворяют следующим требованиям: структура кристалла, содержащего КП UO_bF_c при $b \geq 2$ и $c > 0$, охарактеризована с фактором расхожимости $0 < R < 0.1$, при этом отсутствует разупорядоченность в размещении любых атомов. Без учета ряда дублирующих записей, которые встречаются в базах данных [10, 11], указанным требованиям отвечали сведения для 112 соединений. В структурах кристаллов содержалось 193 кристаллографически разных комплекса UO_bF_c , кроме которых имелось 9 атомов U(VI) в составе КП UO_7 , а также два атома U(IV), образующих КП UF_9 . Атомы U(IV) с КП UF_9 содержались в структуре $[N(CH_2CH_2NH_3)_3]^{3+}[UO_2F_3][U_2F_{10}]^{2-}$ {ФАТКОВ} [17], в которой они образуют изолированные слои состава $[U_2F_{10}]^{2-}$. Здесь и далее в фигурных скобках указан цифровой или буквенный код соединения в базах данных [10] или [11]. При статистической обработке результатов, а также анализе топологии структурных группировок (СГ), образованных комплексами UO_bF_c , упомянутые выше девять КП $U^{VI}O_7$ и два КП $U^{IV}F_9$ не учитывали.

На основании данных о параметрах элементарных ячеек кристаллов, их симметрии и координатах базисных атомов для всех соединений были рассчитаны характеристики ПВД атомов, а по методу пересекающихся сфер [13] – их КЧ. Все расчеты проводили с помощью комплекса программ TOPOS-InterMol [16]. В общем случае ПВД атома урана имеет состав UX_nZ_m , где X – O или F, а Z – атомы второй координационной сферы, ПВД которых также имеют общую грань с ПВД атома урана, но контакты U/Z не являются химическими связями; n – КЧ атома урана, а сумма $n + m$ равна общему числу граней ПВД. Классифицировать все межатомные

контакты любого атома урана на химические связи U–X и невалентные взаимодействия U/Z (слэш указывает наличие общей грани у ПВД атомов U и Z) позволяет метод пересекающихся сфер [13], который учитывает характеристики ПВД всех атомов, присутствующих в структуре кристалла. При отнесении КП UO_bF_c к определенному геометрическому типу, как и ранее [1–4], рассматривали «упрощенные» ПВД, которые не учитывают невалентные взаимодействия U/Z.

Проведенный анализ показал, что катион-катионные взаимодействия между ионами UO_2^{2+} [18] в кристаллах оксофторидов уранила отсутствуют. Поэтому атомы кислорода всех практически линейных ионов уранила по отношению к урану являются моодентатными концевыми лигандами M^1 [19]. Независимо от природы и состава кислородсодержащих молекул (например, H_2O , $OS(CH_3)_2$, $OP(C_6H_5)_3$ и др.) или анионов (в частности, OH^- , SO_4^{2-} , $CH_3PO_3^{2-}$, $C_2O_4^{2-}$ и др.), координированных ионами уранила, для упрощения анализа топологии СГ, образованных комплексами UO_bF_c , все экваториальные атомы кислорода в общем случае условно рассматривались как одноатомные анионы O^{2-} . В зависимости от числа экваториальных связей O–U (1 или 2), образованных такими атомами кислорода, они считались соответственно лигандами M^1 и M^2 . Фторид-ионы, входящие в состав комплексов UO_bF_c , связаны с 1, 2 или 3 атомами урана и рассматриваются соответственно как концевые (M^1) и мостиковые (M^2 или M^3) лиганды [19].

В качестве количественной характеристики топологии СГ, образованных комплексами UO_bF_c , использовали координационные последовательности $\{C_p^N\}$ [20], которые указывают число (C_p) атомов урана, связанных с базисным всеми мостиковыми лигандами первой ($N = 1$), второй ($N = 2$) и последующих координационных сфер. Для описания роли атомов O и F в организации СГ использовали кристаллохимические формулы (КХФ) [21, 22], в которых числитель дробных подстрочных индексов указывает количество атомов O или F, связанных с атомом U, а знаменатель показывает КЧ атомов неметалла по отношению к атомам урана. Для упрощения КХФ любой ион уранила рассматривается как единый координационный центр $A = UO_{2/1}$.

В частности, в соединениях с КП U(VI) в виде пентагональной бипирамиды при наличии в эквато-

Таблица 1. Некоторые характеристики КП атомов U(VI) в комплексах $UO_bF_c^a$

Состав КП «атома» A (A = $UO_{2/1}$)	Число КП	λ	$V_{VDP}, \text{\AA}^3$	$R_{sd}, \text{\AA}$	$d(U=O), \text{\AA}$	$d(U-F), \text{\AA}$	$d(U-O), \text{\AA}$
AF_5	63	0.714	8.58(15)	1.270(8)	1.769(28)	2.310(49)	—
AF_4O	22	0.571	8.72(10)	1.277(5)	1.767(16)	2.310(42)	2.412(92)
<i>цис</i> - AF_3O_2	8	0.429	8.79(13)	1.280(6)	1.772(24)	2.313(64)	2.368(69)
<i>транс</i> - AF_3O_2	3	0.429	8.81(4)	1.281(2)	1.766(10)	2.292(65)	2.426(111)
<i>цис</i> - AF_2O_3	37	0.286	8.95(9)	1.288(5)	1.776(12)	2.343(42)	2.358(46)
<i>транс</i> - AF_2O_3	25	0.286	8.95(21)	1.288(11)	1.768(35)	2.326(33)	2.376(40)
AFO_4	32	0.143	9.01(9)	1.291(4)	1.776(13)	2.312(37)	2.372(57)
<i>цис</i> - AF_2O_4	1	0.25	9.22	1.301	1.778(0)	2.353(0)	2.493(1)
<i>транс</i> - AF_2O_4	2	0.25	9.21(5)	1.300(2)	1.775(9)	2.355(11)	2.498(37)

^a $\lambda = c/(b + c)$; V_{VDP} – объем ПВД атома U; R_{sd} – радиус сферы, объем которой равен V_{VDP} . В трех последних столбцах указана средняя длина соответствующих связей.

риальной плоскости только атомов фтора простейший комплекс имеет КХФ $AF_{5/1} = AF_5$ (I). Последовательное превращение экваториальных атомов фтора в мостиковые лиганды M^2 сопровождается закономерным изменением КХФ и состава возникающих комплексов: соответственно $AF_{1/2}F_{4/1} = A_2F^2F_8 = A_2F_9$ (II), $AF_{2/2}F_{3/1} = AF^2F_3 = AF_4$ (III), $AF_{3/2}F_{2/1} = A_2F^2_3F_4 = A_2F_7$ (IV), $AF_{4/2}F_{1/1} = AF^2_2F = AF_3$ (V) и $AF_{5/2} = A_2F^2_5 = A_2F_5$ (VI). Как видно из указанных КХФ, при фиксированном КЧ урана в ряду комплексов I–VI отношение F : U закономерно уменьшается и равно соответственно 5, 4.5, 4, 3.5, 3 и 2.5. Существенно, что в том же ряду рост числа мостиковых атомов F^2 сопровождается закономерным увеличением от 0 до 5 теоретически возможного числа атомов U, которые связаны с центральным U связями U–F–U. Отметим, что реальное значение C_p^1 , которое является первым членом координационных последовательностей $\{C_p^N\}$, зависит от способа связывания соседних КП. Например, для комплекса $AF_{5/2}$ реальная величина C_p^1 совпадает с теоретическим значением 5 лишь в том случае, если все соседние комплексы связаны с центральным только общими вершинами. Если же комплексы $AF_{5/2}$ образуют одно или два общих ребра F–F, то реальная величина C_p^1 уменьшается соответственно до 4 или 3. Аналогичная ситуация наблюдается и в гетеролигандных комплексах. В частности, для комплексов $AF_{4/2}O_{1/1}$ максимальное значение $C_p^1 = 4$, но в зависимости от числа имеющихся общих эквато-

риальных ребер КП (0, 1 или 2) реальная величина C_p^1 равна соответственно 4, 3 и 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В рассмотренных оксофторидах присутствует 190 атомов U(VI) с КЧ 7 и три с КЧ 8, образующих КП в виде соответственно пентагональной и гексагональной бипирамиды, в аксиальных позициях которых находятся атомы кислорода иона уранила. Длина связей U=O в ионах уранила в среднем равна 1.771(23) Å и практически не зависит от КЧ U(VI) (табл. 1). В структурах кристаллов атомы урана занимают позиции с точечной симметрией C_1 , C_s , C_2 , C_{2v} или C_i (соответственно 158, 21, 7, 5 и 2 атома), поэтому все КП и дуальные им ПВД в той или иной степени искажены. Как и следовало ожидать, centrosymmetric позиции C_i отвечают двум атомам с КЧ 8 (оба в структуре {TONDAC} [23] с транс-размещением фторид-ионов в экваториальной плоскости комплексов AF_2O_4). В третьем комплексе такого же состава фторид-ионы находятся в *цис*-положении и атом урана имеет позиционную симметрию C_2 ({UJUBEG} [24]). Так как в базах данных [10, 11] по рефкодам можно легко найти детальные сведения (включая библиографические) о каждом соединении, для сокращения объема статьи химический состав веществ не приводится.

При КЧ 7 встречаются все пять возможных типов КП: AF_5 , AF_4O , AF_3O_2 , AF_2O_3 и AFO_4 , причем два из них – AF_2O_3 и AF_3O_2 – имеют геометриче-

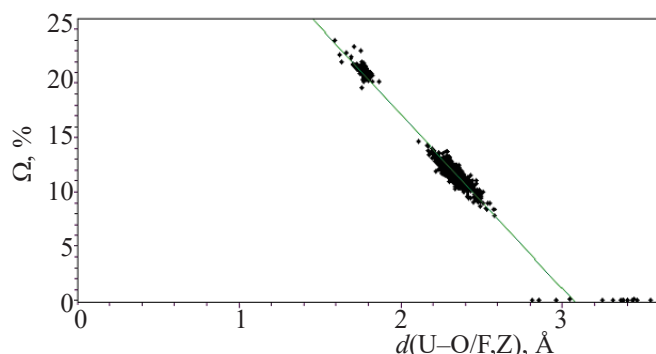


Рис. 1. Зависимость телесных углов (Ω , выражены в % от 4π ср) 1368 граней ПВД атомов U(VI) в 193 комплексах UO_bF_c от длины расстояний $d(\text{U}-\text{X})$. Указанной линии регрессии отвечает уравнение (1). Все точки с $\Omega \approx 0\%$ и $d \approx 2.8\text{--}3.6$ Å отвечают невалентным взаимодействиям U/Z.

ские изомеры, которые различаются способом взаимного положения (*цис*- или *транс*-) двух химически идентичных атомов (соответственно F или O) в экваториальной плоскости пентагональной бипирамиды. Средняя величина вектора D_A , который характеризует смещение 193 атомов урана из центра тяжести их ПВД, составляет $0.019(11)$ Å и в пределах 2σ равна 0. Степень сферичности ПВД атомов U в оксофторидах уранила, которую характеризует безразмерный второй момент инерции G_3 , в среднем равна $0.0835(3)$ и согласуется с величиной G_3 ($0.084(1)$ [15]), отвечающей ПВД атомов U(VI) с КЧ 7 или 8, координированных только атомами кислорода.

В обсуждаемой выборке ПВД 193 атомов урана в сумме имеют 1368 граней, 1354 из которых соответствуют связям U=O, U–O или U–F. В роли атомов Z, участвующих в невалентных взаимодействиях U/Z, которым отвечает 14 граней, выступают атомы H, C или O. Химическим связям атомов урана отвечают грани ПВД, которым соответствуют телесные углы Ω в области от ≈ 24 до 8% от 4π ср, тогда как для невалентных взаимодействий U/Z значения $\Omega < 1\%$ (рис. 1). Для 1368 граней ПВД зависимость Ω от межатомных расстояний U–X (X – O или F) описывается единым уравнением

$$\Omega(\text{U}-\text{X}) = 49.3(1) - 16.09(7)d(\text{U}-\text{X}) \quad (1)$$

с достоверностью аппроксимации $R^2 = 0.98$.

Независимо от КЧ и состава КП атомов урана средняя длина связей U–F во всех случаях меньше

(в среднем на $0.09(5)$ Å), чем длина экваториальных связей U–O (табл. 1). Наблюдающаяся вариация длины связей U–O и U–F (рис. 1, табл. 1) вызвана разной кристаллохимической ролью атомов неметаллов. Так, все экваториальные атомы кислорода, упрощенно рассматриваемые как ионы O^{2-} , реально связаны с атомами H, C, Si, P, As, S, Se, Cr или W, которые входят в состав кислородсодержащих молекул или анионов, координированных ионами уранила, и влияют на длину связей U–O. Анионы F^- кроме 1, 2 или 3 связей с атомами U(VI) во всех случаях образуют связи F–R с внешнесферными катионами R и/или водородные связи $\text{F}\cdots\text{H}$ с водородсодержащими ионами или молекулами, которые присутствуют в структуре большинства (105 из 112) кристаллов оксофторидов уранила. В частности, средняя длина связей U–F для атомов F, выступающих по отношению к ионам уранила в роли лигандов M^1 , M^2 или M^3 , равна соответственно $2.26(5)$, $2.33(4)$ и $2.41(4)$ Å, при этом длина связей U–F в целом лежит в диапазоне $2.16\text{--}2.52$ Å (среднее – $2.32(5)$ Å). Для сравнения заметим, что длина экваториальных связей U–O в тех же соединениях изменяется от 2.11 до 2.58 Å и в среднем равна $2.38(6)$ Å.

Как видно из табл. 1, геометрическая изомерия практически не влияет на объем ПВД (V_{VDP}) атомов урана в оксофторидах уранила. Так, для *цис*- и *транс*- AF_2O_3 среднее V_{VDP} совпадает, а для изомеров AF_3O_2 или AF_2O_4 различие не превышает 0.02 Å³. На основании данных для 6 комплексов UO_bF_c с разным $\lambda = c/(b+c)$ (для *цис*- и *транс*-изомеров использована средняя величина V_{VDP}), а также с учетом $V_{\text{VDP}} = 9.2$ Å³ для КП $\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_n$ при n в диапазоне от 6 до 9 [1], было установлено, что зависимость V_{VDP} атомов U(VI) от λ в оксофторидах описывается уравнением

$$V_{\text{VDP}} = 9.23 - 0.896 \cdot \lambda \quad (2)$$

с достоверностью аппроксимации $R^2 = 0.84$. Как видно из рис. 2, значительное отклонение от линии регрессии отвечает только точке для комплексов AF_2O_4 с КЧ 8, без учета которой величина R^2 увеличивается до 0.99 (при этом коэффициенты зависимости (2) равны соответственно 9.17 и 0.824). Можно допустить, что повышенное значение V_{VDP} для комплексов AF_2O_4 вызвано стерическими затруднениями, поскольку средняя длина экваториальных связей U–F и U–O для комплексов с КЧ 8

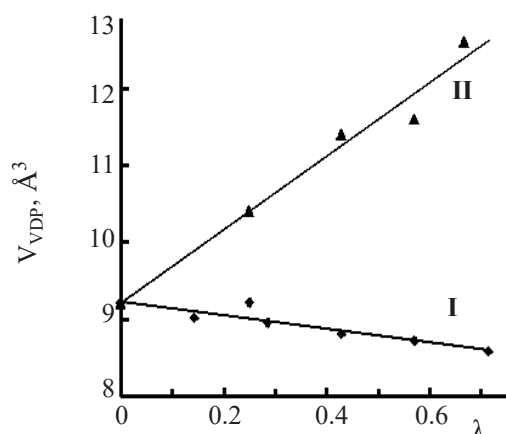


Рис. 2. Зависимость среднего значения объема ПВД (V_{VDP}) атомов U(VI) в комплексах UO_bF_c (I) и UO_bCl_c (II) от λ , где $\lambda = c/(b + c)$. Линии регрессии для UO_bF_c отвечает уравнение (2). Для UO_bCl_c использованы данные работы [6].

длиннее, чем при КЧ 7 соответственно на ≈ 0.04 и $0.11 \text{ \AA}$ (табл. 1). Существенно, что в согласии с исходной гипотезой для комплексов UO_bF_c рост параметра λ действительно приводит к уменьшению, а не увеличению V_{VDP} атомов U(VI), как в случае комплексов UO_bCl_c [6], характеристики которых для сравнения указаны на рис. 2.

Сведения о характеристиках 34 обнаруженных типов СГ, содержащих только атомы U, O, F и возникших за счет взаимного связывания комплексов UO_bF_c , систематизированы в табл. 2. В ней не указаны одноядерные комплексы, которые не связаны между собой и встречаются сравнительно редко (всего 10 соединений). Так, охарактеризованы квазиизолированные комплексы AF_5 (структуры {24724}, {63355}, {201233}), AF_4O ({BEZLEX},

{DAPWUM}, *цис*- AF_3O_2 {DIKKOX}, *цис*- AF_2O_3 ({YAYLIV}, {YAYLER}) и AFO_4 ({VAKTIL}, {AXAFAG}).

По сравнению с мономерами в кристаллах оксофторидов уранила значительно чаще (более, чем в четыре раза, табл. 2) встречаются димеры, тетрамеры или пентамеры (рис. 3). В олигомерах отношение F : U изменяется от 4 до 0.5 (табл. 2), причем наиболее характерны димеры из бипирамид *цис*- AF_2O_3 с общим ребром F–F (рис. 3, а). Известны единичные случаи, когда такие димеры сосуществуют с мономерами *цис*- AF_2O_3 (структура {YAYLER}) или же имеют общее ребро F–O (СГ № 5 в табл. 2 из бипирамид AFO_4). Отметим, что фторид-ионы, которые координированы по типу M^3 , присутствуют только в пентамерах, содержащих атомы U с КЧ 8 (рис. 3, ж).

Наиболее часто в оксофторидах уранила встречаются 1D (цепочечные) СГ, которые присутствуют в структурах 45 из 112 соединений. Из восьми обнаруженных типов 1D комплексов (рис. 4), в которых отношение F : U лежит в диапазоне от 3.5 до 0.5, чаще всего реализуются цепи, образованные пентагональными бипирамидами *транс*- $\text{AF}_{2/2}\text{O}_{3/1}$ (СГ № 23 в табл. 2, рис. 4, з), которые связаны мостиковыми атомами фтора. Отметим, что в структуре {OVUDAL} [31] (СГ № 13, рис. 4, а) бипирамиды связаны в цепи общими ребрами F–O. Уникальной особенностью кристаллов $\text{Na}_2(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_4)\text{F}_2$ {89033} [36] (СГ № 17, рис. 4, в), отличающей их от аналогов СГ № 15 и 16 с таким же строением цепей, является наличие общих ребер O–O, тогда как фторид-ионы в указанном силикате являются концевыми лигандами M^1 .

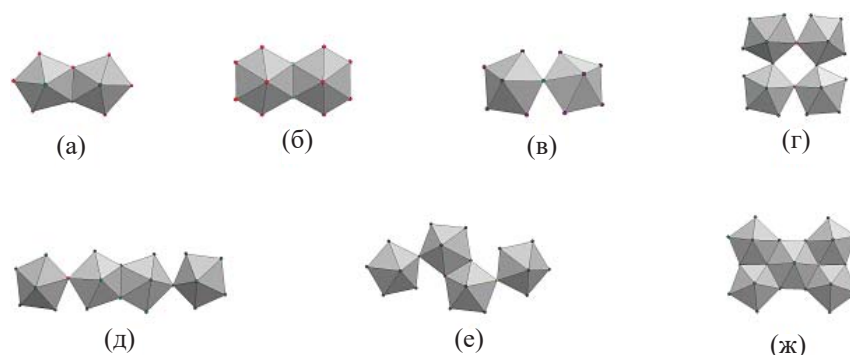


Рис. 3. Строение димеров (а–в), тетрамеров (г–е) и пентамеров (ж) в структурах оксофторидов уранила. Атомы U находятся в центрах указанных пента- (UO_2X_5) или гексагональных (UO_2X_6) бипирамид, экваториальные позиции которых заняты атомами X (F или O, табл. 2).

Таблица 2. Некоторые характеристики структурных группировок (СГ), состоящих из комплексов UO_2F_6

Номер СГ	Отношение $F^- : UO_2^{2+}$	КХФ ($A = UO_{2/1}$) ^a	Состав СГ ^b	Размерность ^b	$\{C_p^5\}^b$	Число соединений	Номер рисунка	Рефкод	Ссылка
1	4	$AF_{2/2}F_{3/1}$	UF_4O_2	0 ²	1, 0, 0, 0, 0	4	3, а	HOYXAU	[21]
2	3.5	$AF_{2/2}F_{3/1} \text{ ' } AF_{2/2}F_{2/1}O_{1/1}$	$U_2F_7O_5$	0 ²	1, 0, 0, 0, 0	1	3, а	CAWGAJ	[25]
3	2	$AF_{2/2}F_{1/1}O_{2/1}$	UF_2O_4	0 ²	1, 0, 0, 0, 0	5	3, а	14068	[26]
4	1	$AF_{2/2}O_{3/1}$	UFO_5	0 ²	1, 0, 0, 0, 0	16	3, а	426595	[27]
5	0.5	$AF_{1/2}O_{1/2}O_{3/1}$	U_2FO_{11}	0 ²	1, 0, 0, 0, 0	1	3, а	PODVUB	[28]
6	1	$AF_{2/2}O_{4/1}$	UFO_6	0 ²	1, 0, 0, 0, 0	1	3, б	UJUBEG	[24]
7	0.5	$AF_{1/2}O_{4/1}$	U_2FO_{12}	0 ²	1, 0, 0, 0, 0	9	3, в	BAZNUN	[29]
8	1	$AF_{2/2}O_{3/1}$	UFO_5	0 ⁴	2, 1, 0, 0, 0	1	3, г	WAQKAB	[30]
9	0.5	$AF_{1/2}O_{4/1} \text{ ' } AF_{1/2}O_{2/2}O_{2/1}$	U_2FO_{11}	0 ⁴	1, 1, 1, 0, 0	2	3, д	OVUCOY	[31]
10	1	$AF_{3/2}O_{2/1} \text{ ' } AF_{1/2}O_{4/1}$	UFO_5	0 ⁴	2, 1, 0, 0, 0	1	3, е	POPPAO	[32]
11	0.8	$AF_{2/3}O_{4/2} \text{ ' } 4AF_{1/3}F_{1/2}O_{1/2}O_{2/1}$	$U_3F_4O_{22}$	0 ⁵	4, 0, 0, 0, 0	1	3, ж	TONDAC	[23]
12	3.5	$AF_{3/2}F_{2/1}$	$U_2F_7O_4$	1D	2, 2, 2, 2, 2	3	4, а	VETYEY	[22]
13	0.5	$AF_{1/2}O_{2/2}O_{2/1}$	U_2FO_{10}	1D	2, 2, 2, 2, 2	1	4, а	OVUDAL	[31]
14	3.33	$AF_{4/2}F_{1/1} \text{ ' } AF_{3/2}F_{2/1}$	$U_4F_{13}O_8$	1D	3, 3, 2, 3, 3	2	4, б	YEFBIW	[33]
15	3	$AF_{4/2}F_{1/1}$	UF_3O_2	1D	3, 2, 4, 2, 2	9	4, в	SIRJOU	[34]
16	2	$AF_{4/2}O_{1/1}$	UF_2O_3	1D	2, 2, 2, 2, 2	3	4, в	ASEFUZ	[35]
17	1	$AO_{4/2}F_{1/1}$	UFO_4	1D	2, 2, 2, 2, 2	1	4, в	89033	[36]
18	3	$AF_{3/2}F_{2/1} \text{ ' } AF_{3/2}F_{1/1}O_{1/1}$	$U_2F_6O_5$	1D	2, 2, 2, 2, 2	1	4, г	ZAHSOT	[37]
19	1.5	$AF_{3/2}O_{2/1}$	$U_2F_3O_8$	1D	2, 2, 2, 2, 2	1	4, г	—	[38]
20	2.5	$AF_{2/2}F_{1/1}O_{2/1} \text{ ' } AF_{4/2}F_{1/1} \text{ ' } AF_{5/2} \text{ ' } AF_{3/2}F_{1/1}O_{1/1}$	$U_4F_{10}O_{11}$	1D	2, 4, 5, 4, 4	2	4, д	XEVRAS	[39]
21	1.5	$AF_{4/2}O_{1/1} \text{ ' } AF_{2/2}O_{3/1}$	$U_2F_3O_8$	1D	3, 4, 4, 4, 4	1	4, е	SIRJIO	[34]
22	1.33	$2AF_{3/2}O_{2/1} \text{ ' } AF_{2/2}O_{3/1}$	$U_3F_4O_{13}$	1D	2, 2, 2, 2, 2	1	4, ж	BEKROZ	[40]
23	1	$AF_{2/2}O_{3/1}$	UFO_5	1D	2, 2, 2, 2, 2	20	4, з	422195	[41]
24	3	$AF_{4/2}F_{1/1}$	UF_3O_2	2D	3, 5, 7, 10, 13	1	5, а	QUPOO	[42]
25	2.67	$2AF_{4/2}F_{1/1} \text{ ' } AF_{4/2}O_{1/1}$	$U_3F_8O_7$	2D	2, 3, 6, 10, 12	1	5, б	200495	[43]
26	2.5	$AF_{5/2}$	$U_2F_5O_4$	2D	4, 8, 14, 18, 22	1	5, в	QALPEY	[44]
27	2.5	$AF_{5/2}$	$U_2F_5O_4$	2D	3, 6, 9, 12, 15	3	5, г	QALPIC	[44]

Таблица 2. (Продолжение)

28	2.5	$AF_{3/2}F_{1/1}O_{1/1} \times AF_{5/2}$	$U_2F_5O_5$	2D	2, 4, 6, 8, 12 3, 4, 6, 10, 11	1	5, д	TEAUFO10	[45]
29	2.29	$2AF_{5/2} \times AF_{4/2}O_{1/1} \times 2AF_{5/2} \times 2AF_{4/2}O_{1/1}$	$U_7F_{16}O_{17}$	2D	4, 9, 11, 15, 20 4, 9, 13, 14, 17 4, 8, 13, 15, 17 4, 8, 11, 15, 21 3, 7, 12, 16, 20 4, 7, 11, 17, 20 3, 6, 11, 15, 20 3, 6, 10, 14, 19 4, 6, 10, 16, 16	1	5, е	XHSIT	[46]
30	2	$AF_{4/2}O_{1/1}$	UF_2O_3	2D	3, 6, 9, 15, 19 4, 6, 11, 17, 17 4, 8, 11, 16, 21	1	5, ж	ASEGEK	[35]
31	2	$AF_{3/2}O_{2/1} \times AF_{4/2}O_{1/1} \times AF_{5/2}$	UF_2O_3	2D	3, 6, 12, 24, 38 3, 6, 12, 24, 38	1	5, з	SUZROX	[47]
32	3	$AF_{4/2}F_{1/1}$	UF_3O_2	3D	3, 7, 16, 31, 53 4, 10, 20, 40, 64, 4, 8, 18, 32, 60 4, 10, 24, 36, 68	2	6, а	CAPQEP	[48]
33	2.5	$AF_{5/2}$	$U_2F_5O_4$	3D		2	6, б	XEPXOG	[49]
34	2	$AF_{4/2}O_{1/1}$	UF_2O_3	3D		1	6, в	98751	[50]

^а Для упрощения КХФ во всех случаях $A = UO_{2/1}$. Знак умножения указывает, что все кристаллохимически разные ионы уранила и связанные с ними атомы F и O образуют единую структурную группировку (СГ). В предпоследней колонке дан рефкод одного из соединений, в котором реализуется указанная СГ.

^б Для всех СГ указана простейшая валовая формула. Надстрочный индекс в символе O^n указывает число атомов урана в составе олигомера. Атомы U с КЧ 8 содержатся только в СГ № 6 и 11.

^в При наличии кристаллографически неэквивалентных атомов U, отличающихся значениями $\{C_P^5\}$, данные для них указаны в отдельных строках.

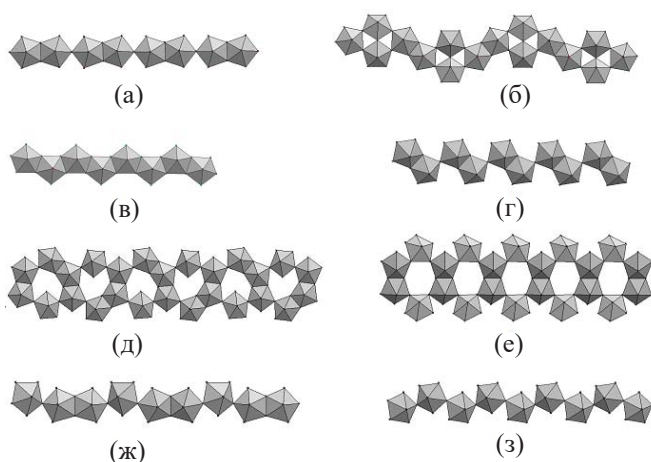


Рис. 4. Строение 1D структурных группировок в оксофторидах уранила. Атомы U находятся в центрах указанных пентагональных бипирамид UO_2X_5 , экваториальные позиции которых заняты атомами X (F или O, табл. 2). а–з – пояснения см. в тексте.

Одномерные оксофторидные комплексы наглядно демонстрируют возможность топологического сходства СГ разного состава. Так, считая, что на рис. 4, а, в, з цепи образованы только сочлененными комплексами AF_5 соответственно с КХФ $AF_{3/2}F_{2/1}$, $AF_{4/2}F_{1/1}$ и $AF_{2/2}F_{3/1}$, получим, что уранилфторидные цепи имеют состав A_2F_7 , AF_3 и AF_4 . Разный состав цепей является следствием разного способа взаимного сочленения одинаковых комплексов. В цепи на рис. 4, а каждый комплекс AF_5 имеет одно общее ребро (1e) и одну вершину (1v), т.е. связан по варианту $[1e + 1v]$. Цепям на рис. 4, в, з отвечают соответственно варианты $[2e]$ и $[2v]$. Существенно, что во всех случаях любой комплекс AF_5 является двухсвязным центром с $C_p^1 = 2$, поскольку каждый атом U соединен мостиковыми лигандами с двумя соседними атомами U. Поэтому в указанных цепях, несмотря на различие их состава, для атомов урана реализуется одинаковая координационная последовательность $C_p^5 = 2, 2, 2, 2, 2$ (табл. 2). Такое же значение C_p^5 имеют и цепи, которые содержат гетеролигандные двухсвязные комплексы AF_cO_{5-c} , даже в том случае, когда в единой СГ сосуществуют комплексы с разным способом сочленения (например, $[1e + 1v]$ и $[2v]$, рис. 4, ж). Усложнение топологии 1D оксофторидов наблюдается в тех случаях, когда в цепях присутствуют трехсвязные комплексы с $C_p^1 = 3$. Как видно из табл. 2 и рис. 4, б, д, е, такие

комплексы могут сочленяться по типу $[3v]$, $[1e + 2v]$ или $[2e + 1v]$.

В известных 2D (слоистых) СГ отношение F : U находится в области от 3 до 2 (табл. 2). Строение восьми оксофторидных слоев, реализующихся в структурах 10 соединений, показано на рис. 5. В некоторых случаях слои построены из кристаллографически разных (двух или трех), но кристаллохимически эквивалентных комплексов с $C_p^1 = 4$ или 5, которые сочленены соответственно по типу $[4v]$ или $[5v]$ (рис. 5, б, г). Однако чаще всего в слоях сосуществует несколько типов комплексов с разными C_p^1 . Например, в слоях структуры $\{XIHNSIT\}$ [46] (рис. 5, е, табл. 2) из семи кристаллографически разных комплексов $AF_{5/2}$ или $AF_{4/2}O_{1/1}$ три относятся к типу $[1e + 3v]$, два к типу $[4v]$ и по одному к типам $[2e + 1v]$ и $[1e + 2v]$.

В соединениях с 3D (каркасными) СГ, которые выявлены в рассмотренной выборке (табл. 2), отно-

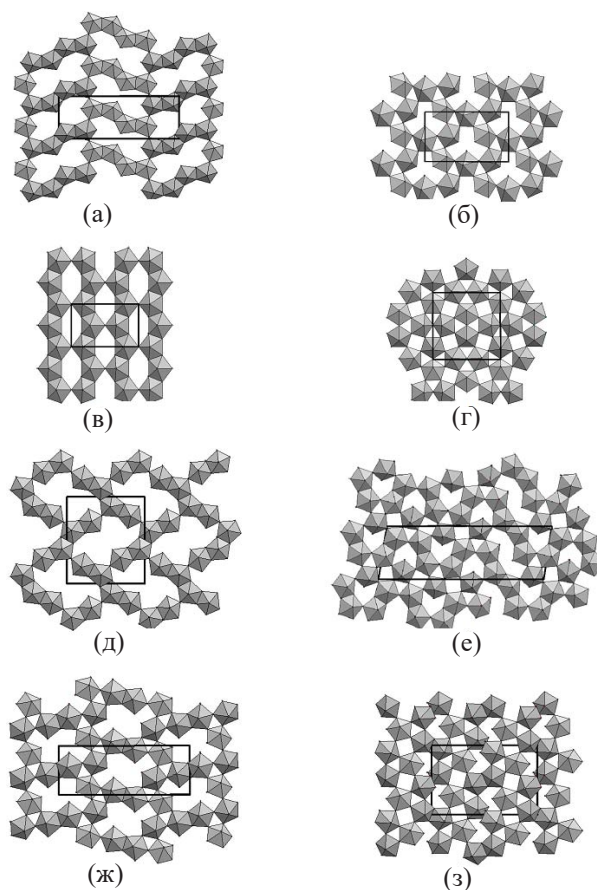


Рис. 5. Строение 2D комплексов (варианты а–з) в структурах оксофторидов уранила (во всех случаях показана проекция элементарной ячейки).

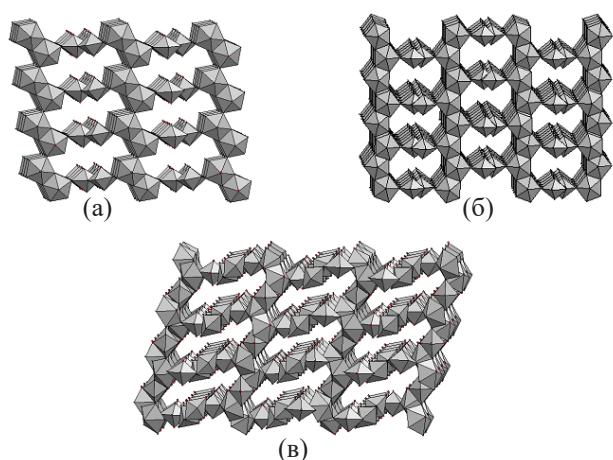


Рис. 6. Фрагменты 3D структурных группировок в оксофторидах уранила. а–в – пояснения см. в тексте.

шение $F : U$ изменяется в том же интервале (от 3 до 2), что и в 2D оксофторидах. Фрагменты трех каркасов, имеющихся в их структурах, показаны на рис. 6. Отметим, что в двух оксофторидах: моноклинном $(C_4N_2H_{12})[UO_2F_3]_2$ {CAPQEP} [48] (далее MUF-1) и тетрагональном $[N(CH_3)_4]_2[(UO_2)_2F_5]$ {ХЕРХОГ} [49] (MUF-2), которые содержат по одному кристаллографическому сорту ионов уранила, каркасы образованы только комплексами AF_5 . В MUF-1 и MUF-2 таким комплексам отвечают соответственно КХФ $AF_{4/2}F_{1/1}$ и $AF_{5/2}$, что обуславливает разный состав уранилфторидных СГ, а именно $[AF_3]$ и $[A_2F_5]$. Все комплексы AF_5 в MUF-1 связаны с соседними по типу $[1e + 2v]$, тогда как в MUF-2 они сочленяются по типу $[2e + 1v]$, поэтому в обеих структурах все комплексы AF_5 являются трехсвязными. Поскольку для атомов урана в этих фторидах реализуются одинаковые координационные последовательности (СГ № 32 и 33, табл. 2), можно утверждать, что уранилфторидные каркасы в MUF-1 (рис. 6, а) и MUF-2 (рис. 6, б), несмотря на разный способ сочленения комплексов AF_5 , обуславливающий различие их состава, топологически идентичны. Это заключение подтверждается результатами расчета $\{C_p^{50}\}$, в обоих случаях для указанных MUF при $N = 50$ значение $C_p = 4060$.

Уникальный 3D каркас реализуется в кристаллах $[UO_2F_2(H_2O)] \cdot 0.57H_2O$ {98751} [50]. В этой структуре (рис. 6, в) содержится четыре кристаллографически разных атома урана, которые образуют одинаковые комплексы с КХФ $AF_{4/2}O_{1/1}$. Один из этих

комплексов связан с соседними по типу $[1e + 2v]$, для которого $C_p^1 = 3$, а три остальных сочленяются по типу $[4v]$ и поэтому для них $C_p^1 = 4$. В то же время каждому из четырех сортов атомов U(VI) отвечают разные значения C_p^5 , которые отражают специфику образовавшегося каркаса (СГ № 34 в табл. 2).

В заключение заметим, что данные для 56 топологически разных атомов урана, которые учтены в табл. 2, показывают, что усредненные (с точностью до целого) координационные последовательности C_p^5 для атомов U(VI) в олигомерах имеют вид $\{2, 1, 0, 0, 0\}$, в 1D комплексах – $\{2, 3, 3, 3, 3\}$, в 2D случаях – $\{3, 7, 10, 14, 18\}$, а в 3D каркасах – $\{4, 8, 17, 31, 54\}$. Как и следовало ожидать, при фиксированном значении N коэффициенты C_p^N в целом достаточно закономерно увеличиваются с ростом размерности СГ, реализующихся в оксофторидах уранила.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. // Appl. Solid State Chem. 2018. Vol. 2(3). P. 2.
<https://doi.org/10.18572/2619-0141-2018-2-3-2-16>
2. Serezhkin V.N., Albakajaji M., Serezhkina L.B. // Radiochemistry. 2020. Vol. 62, N 6. P. 689.
<https://doi.org/10.1134/S1066362220060016>
3. Serezhkin V.N., Albakajaji M., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. // Radiochemistry. 2020. Vol. 62, N 4. P. 454.
<https://doi.org/10.1134/S1066362220040025>
4. Serezhkin V.N., Albakajaji M., Serezhkina L.B. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. Vol. 95, N 10. P. 2098.
<https://doi.org/10.1134/S0036024421090235>
5. Serezhkin V.N., Karasev M.O., Serezhkina L.B. // Radiochemistry. 2013. Vol. 55, N 2. P. 137.
<https://doi.org/10.1134/S106636221302001X>
6. Serezhkina L.B., Grigoriev M.S., Rogaleva E.F., Serezhkin V.N. // Radiochemistry. 2021. Vol. 63, N 4. P. 418.
<https://doi.org/10.1134/S1066362221040044>
7. Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.Л. Современная кристаллография (в 4-х т.). Т. 2: Структура кристаллов. М.: Наука, 1979. С. 14.

8. The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements / Eds L.R. Morss, N.M. Edelstein, J. Fuger, J.J. Katz. Springer, 2006.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1007/1-4020-3598-5>
9. Комплексные соединения урана / Под ред. И.И. Черняева. М.: Наука, 1964. 502 с.
10. Inorganic Crystal Structure Database. Gmelin-Institut für Anorganische Chemie & FIC Karlsruhe, 2020.
11. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. // Acta Crystallogr., Sect. B. 2016. Vol. 72. P. 171.
<https://doi.org/10.1107/S2052520616003954> (ver. 5.42, updates May 2021).
12. Rao V.K., Bharathi K., Prabhu R., Chandra M., Natarajan S. // Inorg. Chem. 2010. Vol. 49. № 6. P. 2931.
<https://doi.org/10.1021/ic902472h>
13. Serezhkin V.N., Mikhailov Yu.N., Buslaev Yu.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 1997. Vol. 42, N 12. P. 1871.
14. Serezhkin V.N., Shevchenko A.P., Serezhkina L.B., Pushkin D.V. // Russ. J. Phys. Chem. 2005. Vol. 79, N 6. P. 918.
15. Serezhkin V.N. Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds / Eds. S.V. Krivovichev, P.C. Burns, I.G. Tananaev. Amsterdam: Elsevier, 2007. P. 31.
16. Serezhkin V.N., Serezhkina L.B., Vologzhanina A.V. // Acta Crystallogr., Sect. B. 2012. Vol. 68. P. 305.
<https://doi.org/10.1107/S0108768112014711>
17. Wang Chih-Min, Liao Chia-Hsien, Lin Hsiu-Mei, Li Kwang-Hwa // Inorg. Chem. 2004. Vol. 43, N 26. P. 8239.
<https://doi.org/10.1021/ic0488280>
18. Serezhkin V.N., Sidorenko G.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. // Radiochemistry. 2014. Vol. 56. N 2. P. 115.
<https://doi.org/10.1134/S1066362214020015>
19. Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Smirnova E.S., Grachova E.V., Ostrova P.V., Antipin M.Yu. // Acta Crystallogr., Sect. B. 2009. Vol. 65, N 1. P. 45.
<https://doi.org/10.1107/S0108768108038846>
20. O'Keffe M. // Z. Kristallogr. 1995. Vol. 210, N 12. P. 905.
<https://doi.org/10.1524/zkri.1995.210.12.905>
21. Walker S.M., Halasyamani P.S., Allen S., O'Hare D.J. // J. Am. Chem. Soc. 1999. Vol. 121, N 45. P. 10513.
<https://doi.org/10.1021/ja992145f>
22. Felder J.B., Smith M., Loye H.-C. // Cryst. Growth Des. 2018. Vol. 18, N 2. P. 1236.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01780>
23. Deifel N.P., Holman K.T., Cahill C.L. // Chem. Commun. 2008. N 45. P. 6037.
<https://doi.org/10.1039/B813819B>
24. Kim J.-Y., Norquist A.J., O'Hare D. // Dalton Trans. 2003. P. 2813.
<https://doi.org/10.1039/B306733P>
25. Wang C.-M., Liao C.-H., Kao H.-M., Lii K.-H. // Inorg. Chem. 2005. Vol. 44, N 18. P. 6294.
<https://doi.org/10.1021/ic0507060>
26. Alcock N.W., Roberts M.M., Chakravorty M.C. // Acta Crystallogr., Sect. B. 1980. Vol. 36, N 3. P. 687.
<https://doi.org/10.1107/S0567740880004141>
27. Serezhkin V.N., Peresypkina E.V., Novikov S.A., Virovets A.V., Serezhkina L.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. Vol. 59, N 8. P. 788.
<https://doi.org/10.1134/S003602361408018X>
28. Adelani P.O., Cook N.D., Babo J.-M., Burns P.C. // Inorg. Chem. 2014. Vol. 53, N 8. P. 4169.
<https://doi.org/dx.doi.org/10.1021/ic500220d>
29. Adelani P.O., Albrecht-Schmitt T.E. // Inorg. Chem. 2011. Vol. 50. № 23. P. 12184.
<https://doi.org/dx.doi.org/10.1021/ic201945p>
30. Doran M.B., Cockbain B.E., O'Hare D. // Dalton Trans. 2005. N 10. P. 1774.
<https://doi.org/10.1039/B504457J>
31. Adelani P.O., Oliver A.G., Albrecht-Schmitt T.E. // Cryst. Growth Des. 2011. Vol. 11, N 5. P. 1966.
<https://dx.doi.org/10.1021/cg200129g>
32. Yi Wang, Xiangxiang Wang, Yan Huang, Fan Zhou, Chao Qi, Tao Zheng, Jiansheng Li, Zhifang Chai, Shuao Wang // Chem. Eur. J. 2019. Vol. 25, N 54. P. 12567.
<https://doi.org/10.1002/chem.201902310>
33. Wu H.-Y., Yang X.-Y., Li Y.-H., Yang W. // Inorg. Chem. Commun. 2012. Vol. 23. P. 46.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2012.06.002>
34. Kerr A.T., Kumalah S.A., Holman K.T., Butcher R.J., Cahill C.L. // J. Inorg. Organomet. Polym. 2014. Vol. 24, N 1. P. 128.
<https://doi.org/10.1007/s10904-013-9980-0>
35. Kim J.-Y., Norquist A.J., O'Hare D. // Chem. Mater. 2003. Vol. 15, N 10. P. 1970.
<https://doi.org/10.1021/cm021722n>
36. Blaton N., Vochten R., Peters O.M., Van Springel K. // Neues Jahrb. Mineral., Monatsh. 1999. Vol. 1999, N 6. P. 253.
<https://doi.org/10.17188/1271590>
37. Liu Xiao-Xiao, Wang Yuan, Tian Wan-Guo, Yang Weiting, Sun Zhong-Ming // Chin. Chem. Lett. 2015. Vol. 26. N 6. P. 641.
<https://doi.org/10.1016/j.cclet.2015.03.024>

38. *Fei Chen, Congzhi Wang, Weiqun Shi, Miao Zhang, Caiming Liu, Yuliang Zhao, Zhifang Chai* // CrystEngComm. 2013. Vol. 15. P. 8041.
<https://doi.org/10.1039/c3ce41261j>
39. *Ok Kang Min, O'Hare D.* // J. Solid State Chem. 2007. Vol. 180, N 2. P. 446.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.11.004>
40. *Doran M.B., Norquist A.J., O'Hare D.* // Chem. Mater. 2003. Vol. 15, N 7. P. 1449.
<https://doi.org/10.1021/cm021711u>
41. *Serezhkina L.B., Vologzhanina A.V., Verevkin A.G., Serezhkin V.N.* // Radiochemistry. 2011. Vol. 53, N 4. P. 3547.
<https://doi.org/10.1134/S1066362211040023>
42. *Cahill C.L., Burns P.C.* // Inorg. Chem. 2001. Vol. 40, N 6. P. 1347.
<https://doi.org/10.1021/ic000998z>
43. *Dao N.Q., Chourou S., Rodier N., Bastein P.* // C. R. Hebdom. Seances Acad. Sci., Ser. C, Sci. Chim. 1979. Vol. 289. P. 405.
44. *Talley C.E., Bean A.C., Albrecht-Schmitt T.E.* // Inorg. Chem. 2000. Vol. 39, N 23. P. 5174.
<https://doi.org/10.1021/ic000668e>
45. *Михайлов Ю.Н., Иванов С.Б., Кузнецов В.Г., Давидович Р.Л.* // Координац. химия. 1979. Т. 5, № 11. С. 1545.
46. *Zenghui Yue, Jian Lin, Silver M.A., Ling Han, Xiaoyun Li, Jing Zhou, Xiaojing Guo, Hongliang Bao, Yu-Ying Huang, Jian-Qiang Wang* // Dalton Trans. 2018. Vol. 47. P. 14908.
<https://doi.org/10.1039/C8DT02309C>
47. *Andreev G., Budantseva N., Fedoseev A.* // Inorg. Chem. 2020. Vol. 59, N 21. P. 15583.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02718>
48. *Halasyamani P.S., Walker S.M., O'Hare D.* // J. Am. Chem. Soc. 1999. Vol. 121, N 32. P. 7415.
<https://doi.org/10.1021/ja9912271>
49. *Ok K.M., Doran M.B., O'Hare D.* // J. Mater. Chem. 2006. Vol. 16. № 33. P. 3366.
<https://doi.org/10.1039/b609525a>
50. *Михайлов Ю.Н., Горбунова Ю.Е., Столяров И.П., Мусеев И.И.* // ЖНХ. 2002. Т. 47, № 11. С. 1980.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ АМЕРИЦИЯ С ЗОЛОТОМ

© 2022 г. М. А. Рябинин, Т. А. Чернакова*, С. В. Томилин

Научно-исследовательский институт атомных реакторов,
433510, Димитровград Ульяновской обл., Западное шоссе, д. 9

*e-mail: taticher@mail.ru

Поступила в редакцию 02.09.2021, после доработки 06.12.2021, принята к публикации 13.12.2021

Впервые получены образцы сплавов ^{241}Am с золотом. Сплавы получали методом конденсации паров металлического америция на плоскую подложку из золота. Приведены результаты рентгенографического анализа фазового состава полученных сплавов. Обнаружены ранее не известные интерметаллические соединения Am с Au: AmAu_6 (тетрагональная решетка, пространственная группа $P4_2/nct$), AmAu (орторомбическая решетка, пространственная группа $Pnma$), AmAu (гранецентрированная кубическая решетка). Рассчитаны параметры этих кристаллических решеток. Исследовано влияние α -распада ^{241}Am на кристаллические структуры интерметаллидов.

Ключевые слова: америций-241, золото, интерметаллиды, метод конденсации паров, рентгенографический метод, α -распад, кристаллическая решетка.

DOI: 10.31857/S0033831122040049, **EDN:** FRMEZF

Практическое использование америция, как и других ТПЭ, сдерживается, в частности, малой изученностью его способности к сплавообразованию с другими металлами. Химическая инертность и технологичность, свойственные благородным металлам, позволяют рассматривать их как перспективные материалы, на основе сплавов которых могут быть созданы удобные в эксплуатации источники ионизирующих излучений.

Данная работа является продолжением многолетнего цикла работ по исследованию сплавов и соединений ТПЭ с другими элементами Периодической системы. В ней приведены первые данные по получению образцов сплавов ^{241}Am с золотом и результатам их исследования рентгенографическим методом.

щей перегонкой металлического америция с конденсацией его паров на подложку из золота.

Процесс проводили в высоком вакууме, условия получения образцов указаны в табл. 1. Аппаратура и способ получения металлического америция, устройство для его испарения и конденсации описаны в работах [3, 4].

Содержание ^{241}Am в образцах определяли α - и γ -спектрометрическими методами сравнением с эталоном.

Образцы сплавов исследовали рентгеновским дифрактометрическим методом (дифрактометр ДРОН-3М) при комнатной температуре. Использовали отфильтрованное (Ni-фильтр) немонахроматизированное излучение CuK_α . Рентгенограммы записывали по точкам с шагом

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемый в эксперименте металлический Am (период полураспада 433.2 года) получали методом лантанотермического восстановления оксида ^{241}Am с одновременной конденсацией паров америция на плоскую подложку из тантала [1, 2]. Образцы сплавов Au с ^{241}Am получали последую-

Таблица 1. Условия получения образцов Am–Au

Образец	Условия получения		Масса Am в образце, мг
	$T, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{мин}^a$	
1	1400	2	0.140
2	1100	2.5	0.053
3	1250	3	0.079

^a τ – время выдержки образца при заданной температуре.

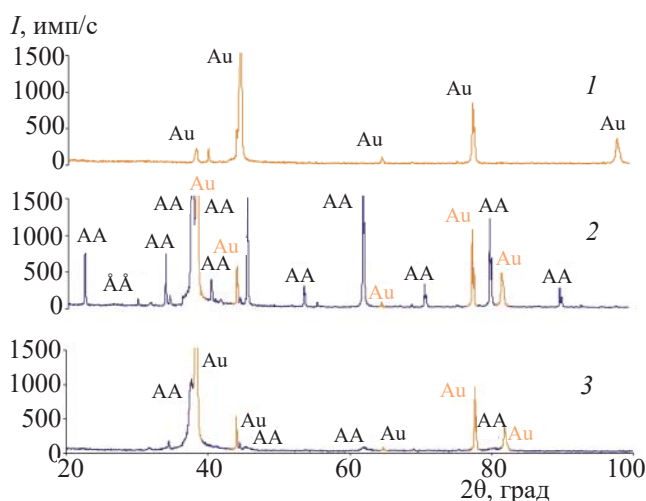


Рис. 1. Рентгенограммы образца 1: 1 – исходная золотая фольга, 2 – через 1 сут после напыления Am, 3 – после 75 сут выдержки. Au – рефлексы фазы золота, AA – фаза содержащая, Am–Au.

0.02°, экспозицией 2 с и записью в цифровой форме (имп/с). Начальную обработку рентгенограмм проводили с использованием специального программного комплекса. Угловое положение рефлексов корректировали по рефлексам кубической решетки алмаза, наносимого тонким слоем на поверхность образца при каждой съемке.

Для расчета параметров кристаллических решеток (ПКР) фаз, идентифицированных на рентгенограммах, использовали аналитический способ экстраполяционного нахождения точных значений ПКР, основанный на методе наименьших квадратов, и математическую модель множественной регрессии.

Для идентификации кристаллических решеток и соответствующих им фаз (соединений) использовали картотеку ASTM [5] и компьютерный банк данных по кристаллическим структурам неорганических материалов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расшифровку всех рентгенограмм начинали с выделения рефлексов ГЦК решетки металлического золота. Расчетный параметр решетки данной структуры соответствует в пределах ошибки литературному значению $a = 4.079(1) \text{ \AA}$ [5]. Такой результат свидетельствует о нерастворимости амерция в ГЦК решетке золота.

Для образца 1 были записаны рентгенограммы исходной подложки из золота и рентгенограммы образца после напыления Am через 1, 7 и 75 сут (рис. 1). Рентгенограмма подложки содержала обычный набор рефлексов ГЦК решетки золота ($a = 4.08 \text{ \AA}$), однако интенсивности ряда рефлексов были сильно искажены, по-видимому, вследствие текстурированности образца.

Рентгенограмма свежеприготовленного образца 1 содержала свыше 40 рефлексов различной интенсивности, из которых 9 рефлексов были уверенно отнесены к ГЦК решетке золота. Следует отметить, что после термической обработки в процессе напыления Am рефлексы металлического Au приобрели обычную интенсивность, характерную для мелкодисперсного нетекстурированного образца. В дальнейшем наблюдение динамики изменения углового положения и интенсивности остальных рефлексов позволило сделать вывод, что большая их часть (~30 рефлексов) принадлежат фазе, содержащей Au и Am. За 75 дней выдержки при комнатной температуре число рефлексов этой фазы уменьшилось примерно в четыре раза (рис. 1). При этом большинство рефлексов, имевших первоначально высокую интенсивность, стали слабыми, а их угловое положение изменилось в сторону уменьшения углов рассеяния 2θ . Это свидетельствует о распухании кристаллической решетки фазы и ее постепенной рентгеноаморфизации. Последняя возможна только при наличии в составе фазы источника радиационных повреждений (нуклида ^{241}Am).

Высокотемпературный режим получения образцов и высокая скорость охлаждения зачастую приводит к образованию неравновесных фаз. При последующей выдержке и/или отжиге такие фазы переходят в более термодинамически устойчивые соединения. После длительного хранения (~300 сут) образец 1 отожгли в вакууме в течение 30 мин при температуре 800°C. На полученной рентгенограмме (в дальнейшем будем ее называть рентгенограммой образца 1), зафиксировали 37 рефлексов (табл. 2). Наиболее интенсивные рефлексы принадлежали ГЦК решетке Au ($a = 4.08(1) \text{ \AA}$). Угловое положение остальных рефлексов сильно отличалось от исходной рентгенограммы, замечено появление новых рефлексов. Следовательно, длительная выдержка данного образца при комнатной температуре и его

Таблица 2. Расшифровка рентгенограммы образца 1^а

$2\theta_{\text{эксп}}$, град	d , Å	I_{max} , %	hkl				$2\theta_{\text{расч}}$, град
			Au	AmAu ₆	AmAu	Am ₂ O ₃	
30.90	2.891	0.05				20 $\bar{3}$	30.81
31.66	2.824	0.19		302		310 н	31.68
32.85	2.724	0.18		312			32.86
33.74	2.654	0.12		213			33.70
34.36	2.608	2.09			211		34.39
36.79	2.441	0.48		411			36.79
37.05	2.424	1.33		004			36.99
38.20	2.354	100	111				38.20
39.28	2.292	1.10		402	301 н		39.28
40.26	2.238	2.32		412			40.26
41.05	2.197	0.21		204			40.99
41.93	2.153	0.21		323		31 $\bar{3}$ н	41.92
44.37	2.040	0.81	200				44.40
46.40	1.955	0.09		333	220 н		46.44
47.54	1.911	0.07		432			47.53
59.28	1.557	0.13		622			59.31
61.28	1.511	0.13		613		023 н	61.29
63.41	1.466	0.15		306 н		006	63.41
64.11	1.451	0.15		543	131 н		64.13
64.59	1.442	0.50	220				64.59
66.09	1.413	0.08		721	230 н	620 н	66.09
68.42	1.370	0.10		722	114 н		68.44
68.91	1.361	0.49		416	204 н		68.90
69.58	1.350	0.09				71 $\bar{5}$	69.58
70.25	1.339	0.07		553			70.28
70.90	1.328	0.06		426			70.92
72.47	1.303	0.16			214		72.40
77.58	1.230	5.77	311				77.58
80.10	1.197	0.10		743			80.07
81.75	1.177	8.78	222				81.73
85.09	1.139	0.17		911 н	602 н	330	85.06
87.00	1.119	0.04		636 н	115 н	11.1.2	87.00
110.81	0.936	0.43	331				110.82
115.26	0.912	0.70	420				115.26

^а Здесь и далее: все значения $2\theta_{\text{эксп}}$ приведены в пересчете на излучение $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1.5405 \text{ Å}$). Все значения $2\theta_{\text{расч}}$ приведены по результатам расчета ПКР на ПЭВМ. I_{max} – интенсивность рефлексов на рентгенограммах. Буквой «н» обозначено наложение рефлекса данной решетки на более интенсивный рефлекс другой решетки. d – межплоскостное расстояние.

Таблица 3. Расчетные параметры кристаллических решеток, обнаруженных на рентгенограммах полученных образцов системы Am–Au^a

Образец	Фаза	Решетка	<i>t</i> , сут	<i>n</i>	Параметры решетки					<i>F</i>
					<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β, град	<i>V</i> , Å ³	
1	Au	ГЦК	1	7	4.0786(7)	–	–	–	–	1.5
	AmAu ₆	Тетр (<i>P4₂/ncm</i>)	1	24	10.3894(7)	–	9.7036(7)	–	1047.4(2)	0.2
	AmAu	Ортр (<i>Pnma</i>)	1	10	7.402(2)	4.564(1)	5.826(1)	–	196.8(1)	0.5
	Am ₂ O ₃	Мнкл (<i>C2/m</i>)	1	9	14.378(4)	3.521(1)	8.927(1)	100.19(1)	444.8(3)	0.4
2	Au	ГЦК	1	8	4.0778(5)	–	–	–	–	0.9
	AmAu	ГЦК	1	5	4.784(2)	–	–	–	–	7.2
	Am ₂ O ₃	Мнкл (<i>C2/m</i>)	1	5	14.54(7)	3.562(6)	9.01(2)	100.24(7)	459.2(4.1)	3.2
3	Au	ГЦК	1	6	4.079(1)	–	–	–	–	7.5
			197	6	4.078(2)	–	–	–	–	5.7
	Am	ДГПУ	1	15	3.465(1)	–	11.253(2)	–	117.0(1)	2.2
			197	12	3.474(1)	–	11.258(2)	–	117.7(1)	3.0
	Am ₂ O ₃	Мнкл (<i>C2/m</i>)	1	18	14.42(1)	3.510(2)	8.900(3)	100.37(4)	443.1(7)	7.3
			197	13	14.431(6)	3.506(2)	8.908(2)	100.37(3)	443.3(6)	1.6
	AmAu	ГЦК	1	5	4.786(3)	–	–	–	–	5.4
			197	3	–	–	–	–	–	–

^a В столбце «Решетка» в скобках указана пространственная группа. Сокращения: ГЦК – гранецентрированная кубическая, Тетр – тетрагональная, Ортр – орторомбическая, Мнкл – моноклинная, ДГПУ – двойная гексагональная плотноупакованная. *t* – время выдержки образца при комнатной температуре. *n* – число рефлексов в расчетном наборе. *V* – объем элементарной ячейки кристаллической решетки. *F* – обобщенный критерий, показывающий степень соответствия экспериментальных данных расчетной модели: чем меньше *F*, тем выше степень соответствия.

последующий отжиг привели к перекристаллизации образца.

Идентификацию предполагаемых интерметаллидов Am–Au проводили методом, ставшим традиционным при идентификации новых соединений ТПЭ с другими элементами Периодической системы, а именно, сравнением наборов межплоскостных расстояний и интенсивностей рефлексов известных соединений лантанидов и актинидов с данными, полученными на рентгенограмме исследуемого образца, при этом учитывая разницу металлических радиусов лантанидов и америция. В системе лантаниды–Au известно 27 структурных типов интерметаллидов, в основном это сложные, низкой симметрии (некубические) структуры [5]. В результате такого анализа образца 1 удалось выявить тетрагональную структуру пространственной группы *P4₂/ncm*, интерпретированную как AmAu₆

по аналогии с известными интерметаллическими соединениями РЗЭ (рис. 2), и орторомбическую структуру пространственной группы *Pnma*, интерпретированную как AmAu по аналогии с известными интерметаллическими соединениями РЗЭ (рис. 3). Параметры кристаллических решеток фаз, обнаруженных в образце 1, представлены в табл. 3.

Помимо выше указанных решеток, на рентгенограмме присутствуют рефлексы моноклинной решетки В-формы Am₂O₃, объем которой соответствует литературному значению (*V* = 444.1(2) Å³ [3]) (табл. 3).

Рефлексы, зафиксированные на исходной рентгенограмме образца 2, имели очень слабые интенсивности. Удалось зафиксировать 25 рефлексов, принадлежащих: ГЦК решетке Au, ГЦК решетке с параметром ~4.874(2) Å и моноклинной ре-

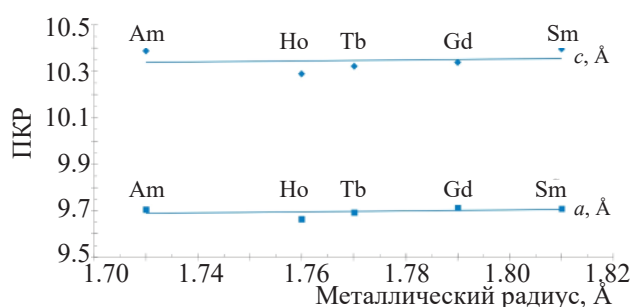


Рис. 2. К идентификации интерметаллида AmAu₆ по данным для Sm, Gd, Tb, Ho.

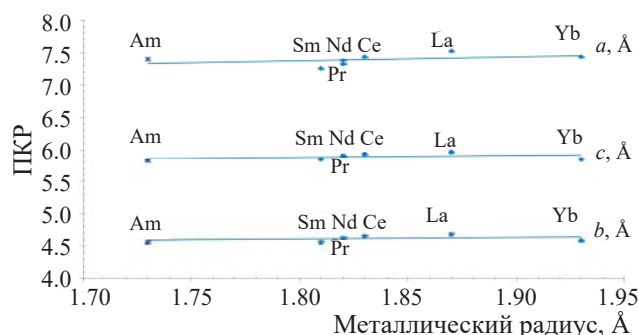


Рис. 3. К идентификации интерметаллида AmAu по данным для La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Yb.

шотке пространственной группы $C2/m$ Am₂O₃. Объем элементарной ячейки моноклинной решетки полуторного оксида америция В-формы Am₂O₃ (табл. 3) несколько превышает справочное значение 444.1(2) Å³ [5]. Это можно объяснить малым количеством рефлексов, недостаточным для расчета параметров моноклинной решетки. На повторной

рентгенограмме через ~255 сут никаких рефлексов, кроме рефлексов ГЦК решетки Au и отдельных рефлексов полуторного оксида америция, не обнаружено. Расшифровка исходной рентгенограммы образца 2 представлена в табл. 4.

На основании полученных результатов сделано предположение, что ГЦК фаза с параметром $a =$

Таблица 4. Расшифровка исходной рентгенограммы образца 2

2θ _{эксп} , град	d, Å	I _{max} , %	hkl			2θ _{расч} , град
			Au	AmAu	Am ₂ O ₃	
31.56	2.832	1.09			310	31.59
32.42	2.759	0.18		111	112 _н	32.40
36.72	2.445	0.40		200		37.58
37.54	2.394	6.44			600	37.95
37.96	2.368	4.09				38.14
38.12	2.359	9.15	111			
39.83	2.261	2.46				
43.09	2.097	0.36				
44.34	2.041	100	200			44.34
51.51	1.773	0.11			020	51.51
52.47	1.742	0.40			404	52.47
53.63	1.707	0.36		220 н	405	53.63
57.63	1.598	0.22				
62.01	1.495	0.76				
64.55	1.442	11.65	220	311 н		64.54
68.84	1.363	0.18				
77.56	1.230	11.25	311			77.56
78.73	1.214	0.18				
80.21	1.196	0.33		400		80.19
81.68	1.178	1.77	222			81.68
86.07	1.129	0.29				
98.11	1.020	9.95	400			98.11
110.82	0.936	10.78	331			110.82
113.55	0.921	0.22		511		113.55
115.25	0.912	1.70	420			115.25

Таблица 5. Расшифровка исходной рентгенограммы образца 3

$2\theta_{\text{эксп}}$, град	d , нм	I_{max}		hkl				$2\theta_{\text{расч}}$, град
		имп/с	%	Au	Am	Am_2O_3	AmAu	
22.34	3.976	46	0.12			202 н		22.46
26.38	3.376	127	0.33					26.13
28.62	3.116	973	2.55			111		28.65
28.87	3.090	582	1.52			401		28.95
29.88	2.987	591	1.55		100 н	$40\bar{2}$ н		30.08
30.84	2.897	77	0.20		101	003 н		30.81
31.78	2.813	38192	100		004	310 н		31.78
32.37	2.764	241	0.63				111	32.45
33.83	2.648	248	0.65		102			33.83
34.45	2.601	29	0.08					
36.45	2.463	22	0.06					
37.68	2.385	3259	8.53				200 н	37.72
38.28	2.349	815	2.13	111	103 н	600 н		38.22
39.51	2.279	11	0.03					
39.90	2.258	50	0.13					
40.20	2.241	74	0.19					40.16
41.78	2.160	8	0.02					41.83
44.09	2.052	178	0.47		104			44.09
44.38	2.039	673	1.76	200				44.41
45.59	1.988	172	0.45					45.77
50.67	1.800	14	0.04		105	$80\bar{1}$ н		50.66
52.82	1.732	19	0.05		110			52.79
53.75	1.704	29	0.08					53.78
54.22	1.690	10	0.03			603 н	220 н	54.19
55.61	1.651	155	0.41			513		55.72
59.32	1.557	157	0.41					59.21
59.81	1.545	94	0.25			712		59.84
62.18	1.492	225	0.59					62.13
64.17	1.450	10	0.03		202			64.19
64.59	1.442	145	0.38	220			311 н	64.60
66.14	1.412	114	0.30					65.95
66.43	1.406	7031	18.41		008	620 н		66.40
69.68	1.348	260	0.68			$71\bar{5}$		69.77
71.11	1.325	15	0.04		204 н			71.10
77.57	1.230	97	0.25	311		424 н		77.57
82.00	1.174	29	0.08					81.94
89.14	1.098	13	0.03		207 н		331 н	89.08
90.46	1.085	12	0.03		213	226 н		90.46
93.77	1.055	25	0.07					93.82
95.86	1.038	20	0.05					95.89
97.26	1.026	15	0.04		208	$140\bar{1}$ н		97.28
98.13	1.020	45	0.12	400				98.12
101.38	0.996	11	0.03			408 н		101.39
107.77	0.953	1347	3.53					107.64

Таблица 5. (Продолжение)

$2\theta_{\text{эксп}}$, град	d , нм	I_{max}		hkl				$2\theta_{\text{расч}}$, град
		имп/с	%	Au	Am	Am_2O_3	AmAu	
110.47	0.938	1300	3.40		0 0 12			110.44
114.14	0.918	14	0.04					114.18
115.24	0.912	32	0.08	420				115.24

4.874(2) Å в результате α -распада ^{241}Am рентгено-аморфизуется. Поиск структурного аналога по известным базам данных для ГЦК-фазы с близким по значению параметром среди лантанидов и актинидов с золотом не принес положительного результата. Расширив область поиска структурного аналога, обнаружили аналогичную ГЦК решетку ThAg [5] с параметром $a = 4.80$ Å в системе лантаниды, актиниды–Ag, которую и выбрали в качестве аналога для идентификации интерметаллида AmAu. Золото, серебро, медь являются элементами первой группы Периодической системы. При анализе известных соединений лантанидов и актинидов с этими элементами замечено сходство в структурных типах, атомном соотношении и параметрах кристаллической решетки, из этого сделано предположение о возможности существования интерметаллида стехиометрического состава AmAu, имеющего ГЦК решетку.

Расчетные параметры кристаллических решеток, обнаруженных на исходной рентгенограмме образца 2, представлены в табл. 3.

Рентгенограммы образца 3 записывали через 1 и 197 сут после его получения. На исходной рентгенограмме зафиксировано 48 рефлексов (табл. 5), из них в полном объеме представлена ГЦК решетка Au, наиболее интенсивные рефлексы принадлежат ДГПУ решетке металлического Am, многочисленные рефлексы соответствуют моноклинной решетке В-формы Am_2O_3 . Расчетные параметры обнаруженных кристаллических решеток соответствуют в пределах ошибки литературным значениям [5]. Кроме того, удалось зафиксировать рефлексы ГЦК решетки, интерпретированной как AmAu. На повторной рентгенографической съемке зафиксировано 37 рефлексов, замечено уменьшение интенсивности отдельных рефлексов, а также смещение значений 2θ в сторону меньших углов.

Выявленная структура металлического Am (ДГПУ решетка) имеет ярко выраженную текстуру, связанную с усилением рефлексов типа 00 l , а именно 004, 008, 0.0.12. В интервале 1–197 сут ситуация не изменилась, текстура ДГПУ решетки по оси (00 l) сохранилась. Расчетные параметры ДГПУ решетки металлического Am в пределах расчетной ошибки соответствуют теоретическому значению и за ~197 сут существенно не изменились.

В дальнейшем наблюдение динамики изменения углового положения и интенсивности остальных рефлексов позволило сделать вывод, что они относятся к фазе, содержащей Au и Am. В результате анализа известных соединений лантанидов и первых актинидов с золотом удалось выявить ГЦК решетку, интерпретированную как AmAu (аналог ГЦК решетки ThAg [5]).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Johnson K.W.R., Leary J.A. Preparation of Americium Metal. Los Alamos Scientific Laboratory of the University of California, 1964. Vol. 2992.
2. Wade W.Z., Wolf T. J. Inorg. Nucl. Chem. 1967. Vol. 29, N 10. P. 2577–2587.
3. Радченко В. М. и др. указать всех // Радиохимия. 2006. Т. 48, №. 4. С. 294–296.
4. Радченко В.М., Рябинин М.А., Топоров Ю.Г. Металловедение трансплутониевых металлов. Димитровград: НИИАР, 2009. 200 с.
5. X-Ray Diffraction Data Cards. Philadelphia: Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Am. Soc. for Testing Materials (ASTM), 1999 and other years.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ Np(VI) ДИФОРМИЛГИДРАЗИНОМ В РАСТВОРАХ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ

© 2022 г. В. П. Шилов*, А. М. Федосеев**

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4
e-mail: * ShilovV@ipc.rssi.ru; ** fedosseev@ipc.rssi.ru

Поступила в редакцию 30.06.2021, после доработки 17.11.2021, принята к публикации 24.11.2021

Спектрофотометрическим методом изучена стехиометрия реакции Np(VI) с диформилгидразином $N_2H_2(CHO)_2$, ДФГ, в растворах 0.01 и 0.1 моль/л $HClO_4$. При избытке Np(VI) 1 моль ДФГ восстанавливает 4.4 моля Np(VI) до Np(V). В растворах 0.1–1.0 моль/л $HClO_4$ (ионную силу $I = 1.0$ поддерживали добавлением $LiClO_4$), содержащих 5–50 ммоль/л ДФГ, при 20–45°C Np(VI) с концентрацией 0.6–2.1 ммоль/л восстанавливается по закону скорости первого порядка. Порядок скорости реакции составляет 1 по ДФГ и –1 по ионам H^+ . Активированный комплекс образуется с потерей 1 иона H^+ . Энергия активации равна 67 ± 3 кДж/моль.

Ключевые слова: нептуний(VI), хлорная кислота, диформилгидразин, стехиометрия, кинетика.

DOI: 10.31857/S0033831122040050, **EDN:** FRPICE

Переработку отработавшего ядерного топлива (смешанный нитрид урана и плутония) реактора на быстрых нейтронах предполагается осуществлять экстракционными методами. Аффинаж урана планируется проводить экстракционно-хроматографически, и для удаления примесей нептуния и технеция из раствора нитрата уранила намечается восстанавливать их диформилгидразином, ДФГ, до неэкстрагируемых соединений. Кинетика восстановления Np(VI) диформилгидразином в растворах азотной кислоты изучена в работе [1]. Было найдено, что порядок скорости реакции по Np(VI) равен 1, порядки по ДФГ и HNO_3 составляют 1.3 и –1.55 соответственно. Эти величины были получены при переменной ионной силе, поэтому делать выводы о механизме реакции затруднительно.

В данной работе исследована стехиометрия и кинетика реакции нептуния(VI) с ДФГ в растворах хлорной кислоты при постоянной ионной силе и намечен механизм процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Препарат ^{237}Np очищали от примесей методом анионного обмена. Приготовление запасного рас-

твора Np(VI) и его стандартизацию выполняли по методикам, изложенным в работе [2]. Запасной раствор диформилгидразина в воде готовили по навеске препарата, поставленного Acros Organics. $HClO_4$ и $LiClO_4$ были квалификации х.ч. $LiClO_4$ для дополнительной очистки перекристаллизовывали из воды и сушили на воздухе при 190°C. Для приготовления запасных и рабочих растворов использовали дважды дистиллированную воду. Концентрацию $HClO_4$ определяли титрованием стандартным раствором NaOH. Раствор $LiClO_4$ готовили по навеске безводного препарата.

Опыты проводили по следующей методике. Для определения стехиометрии реакции в кварцевую кювету ($l = 1$ см) с приклеенной крышкой и пробкой из фторопласта помещали 3 мл раствора Np(VI) в 0.01 или 0.1 моль/л $HClO_4$ и регистрировали спектр поглощения в диапазоне 950–1000 нм с помощью спектрофотометра Shimadzu PC 100 (Япония) или СФ-46 ЛОМО (Россия). Затем вносили аликвоту раствора $N_2H_2(CHO)_2$ и периодически измеряли оптическую плотность при длине волны 980.2 (Shimadzu) или 980.4 нм (СФ-46), отвечающую главной полосе поглощения Np(V). При изучении кинетики реакции кювету с раствором $HClO_4$,

Таблица 1. Определение стехиометрии реакции нептуний(VI) + N₂H₂(CHO)₂

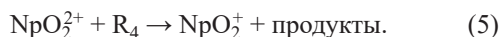
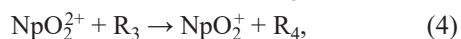
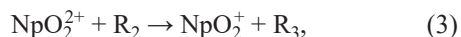
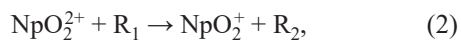
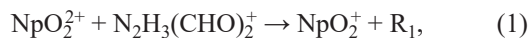
[HClO ₄], моль/л	[Np(VI)], ммоль/л	[N ₂ H ₂ (CHO) ₂], ммоль/л	[Np(VI)]/[N ₂ H ₂ (CHO) ₂]	[Np(V)], ммоль/л	Δ[Np(VI)]/Δ[N ₂ H ₂ (CHO) ₂]
0.01	3.5	0.446	7.86	1.976	4.44
0.01	3.5	0.445	7.86	1.864	4.19
0.01	3.5	0.428	8.18	1.999	4.67
0.1	4.0	0.468	8.55	2.050	4.38
0.1	4.0	0.468	8.55	1.989	4.25
Среднее					4.4 ± 0.2

LiClO₄ и N₂H₂(CHO)₂ помещали в термостатированную ячейку в кюветном отделении спектрофотометра, выдерживали 7–10 мин, вносили аликвоту запасного раствора Np(VI) и следили за накоплением Np(V).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Стехиометрия реакции была изучена при 25°C. В растворе 0.01 или 0.1 моль/л HClO₄, содержащем 3.5–4 ммоль/л Np(VI), после добавления N₂H₂(CHO)₂ до 0.4–0.5 ммоль/л сразу же началось накопление Np(V). По начальной скорости рассчитывали бимолекулярную константу скорости реакции и оценивали время завершения реакции на 99.9%. Оно должно составлять 0.3 и 3 ч. Для полной уверенности, что реакция закончилась, растворы выдерживали 5–6 ч. Концентрацию Np(V) рассчитывали с использованием молярного коэффициента погашения ε = 400 л·моль⁻¹·см⁻¹. Результаты показаны в табл. 1. В 5 опытах было получено отношение Δ[Np(VI)]/Δ[N₂H₂(CHO)₂] = 4.4 ± 0.2.

Гидразин в кислой среде существует в виде катиона. Можно предположить, что и ДФГ в растворе HClO₄ присоединяет протон. Поэтому между Np(VI) и ДФГ протекают следующие реакции:



Кроме того, на каком-то этапе радикалы гидролизуются и вступают во взаимодействие между собой.

Кинетику реакции Np(VI) + N₂H₃(CHO)₂⁺ изучали в растворах 0.1–1.0 моль/л HClO₄ при ионной

силе I = 1.0, которую поддерживали добавлением LiClO₄. Стехиометрия реакции позволяла проводить исследования при концентрациях ДФГ, лишь в 3–5 раз превышающих концентрацию Np(VI).

Кинетические кривые накопления Np(V) почти соответствуют кинетическим кривым реакций, протекающих по закону скорости первого порядка. В координатах время–lg(D_∞ – D) начальные участки кривых спрямляются, но через 5–7 мин наблюдается резкое отклонение этих линий в сторону оси абсцисс, т.е. реакция ускоряется. Отсюда следует, что молекула ДФГ, попадая в кислый раствор, активируется, по-видимому переходит из одной конформации в другую, при этом образуется более прочный комплекс с ионом NpO₂²⁺. Поэтому были выполнены опыты, в которых смесь HClO₄ и ДФГ выдерживали 1, 2 и 20 ч, а затем вносили аликвоту раствора Np(VI). Во всех случаях кинетическая зависимость в полулогарифмических координатах оставалась прямой от начала до завершения реакции на 95%. Двухчасовая выдержка обеспечивала максимальную скорость реакции. Все последующие опыты выполняли с выдержкой 2 ч. При необходимости работать с растворами, содержащими менее 1 моль/л HClO₄, выдерживали 2 ч смесь ДФГ и 1 моль/л HClO₄ и затем добавляли воду или раствор LiClO₄. На рис. 1 приведены кинетические зависимости в полулогарифмических координатах для раствора 1 моль/л HClO₄, содержащего 50 ммоль/л ДФГ и 0.65, 1.15 и 1.65 ммоль/л Np(VI), при 24.5°C.

Кинетические зависимости прямолинейны, что свидетельствует о первом порядке реакции по Np(VI). Кинетическое уравнение может быть представлено в виде

$$-d[\text{Np(VI)}]/dt = k'[\text{Np(VI)}] = k'([\text{Np(V)}]_{\infty} - [\text{Np(V)}]), \quad (6)$$

где k' – константа скорости первого порядка. В интегральной форме после замены [Np(V)] на пропор-

Таблица 2. Влияние условий на бимолекулярную константу скорости реакции $\text{Np(VI)} + \text{N}_2\text{H}_2(\text{CHO})_2$. $I = 1.0$ моль/л, $[\text{Np(VI)}] = 1$ ммоль/л, $[\text{N}_2\text{H}_2(\text{CHO})_2] = 5$ ммоль/л

$T, ^\circ\text{C}$	$[\text{HClO}_4], \text{ моль/л}$	$k, \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$
20.5	1.0	0.133
25	1.0	0.202
	0.5	0.427
	0.2	1.01
	0.1	2.05
30	1.0	0.313
35	1.0	0.490
40	1.0	0.733
45	1.0	1.098

циональную ей величину D уравнение (6) трансформируется в выражение

$$2.303\lg(D_\infty - D) = -k't + \text{const}, \quad (7)$$

здесь D и D_∞ – текущая и конечная оптическая плотность раствора.

Константа скорости первого порядка увеличивается пропорционально концентрации ДФГ. Это видно на примере растворов 1 моль/л HClO_4 , содержащих 1 ммоль/л Np(VI) и 5–50 ммоль/л ДФГ, при 25°C .

[ДФГ], ммоль/л	5	10	20	50
$k' \times 10^3, \text{ с}^{-1}$	0.995	2.20	4.26	9.85
$k, \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$	0.20	0.22	0.21	0.20

Поэтому кинетическое уравнение выглядит следующим образом:

$$-d[\text{Np(VI)}]/dt = k[\text{Np(VI)}][\text{N}_2\text{H}_2(\text{CHO})_2]. \quad (8)$$

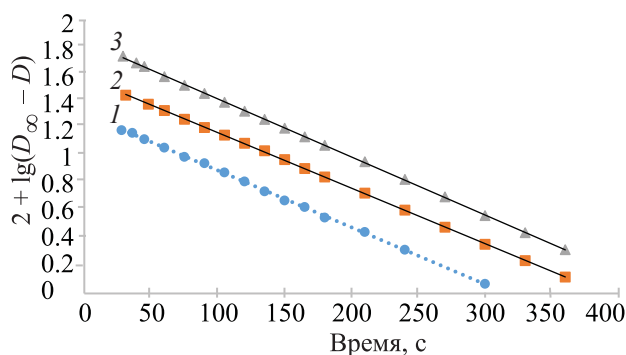
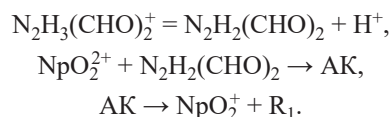


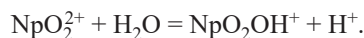
Рис. 1. Кинетические кривые восстановления Np(VI) диформилгидразином в растворе 1 моль/л HClO_4 + 50 ммоль/л ДФГ. $T = 24.5^\circ\text{C}$. $[\text{Np(VI)}], \text{ ммоль/л}$: 1 – 0.6, 2 – 1.15, 3 – 1.65.

Бимолекулярная константа скорости k в изученном диапазоне концентраций $\text{N}_2\text{H}_2(\text{CHO})_2$ остается постоянной. Методом стационарных концентраций можно показать, что $k = nk_1$, n – число реакций, включая медленную реакцию (1) и последующие быстрые реакции радикалов с Np(VI) , k_1 – константа скорости реакции (1). В табл. 2 представлены значения k в различных условиях.

Из данных, представленных в таблице, видно, что восстановление Np(VI) замедляется с ростом концентрации HClO_4 . На рис. 2 приведена зависимость k от $[\text{H}^+]$ в логарифмических координатах. При 25°C экспериментальные точки лежат вблизи прямой с угловым коэффициентом -1.0 . Отсюда следует, что восстановление Np(VI) протекает через образование активированного комплекса (АК) с отщеплением одного протона, вероятно в стадии, предшествующей возникновению активированного комплекса:



Механизм реакции с участием гидролизованного Np(VI) , как это постулировано для объяснения результатов реакции $\text{Np(VI)} + \text{N}_2\text{H}_5^+$ в растворе HClO_4 [3], маловероятен. Константа гидролиза



$K = [\text{NpO}_2\text{OH}^+][\text{H}^+]/[\text{NpO}_2^{2+}]$. В растворе 1 моль/л NaClO_4 методом потенциометрии найдено $\lg K = -5.19$ [4]. Эта величина согласуется со значением $\lg K = -5.45$, измеренным методом импульсного ра-

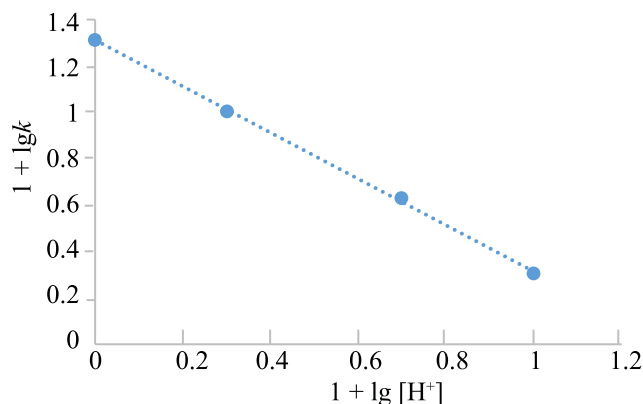


Рис. 2. Влияние концентрации ионов H^+ на константу скорости восстановления Np(VI) диформилгидразином в растворе с ионной силой 1.0 при 25°C .

Таблица 3. Кинетические параметры реакций Np(VI) с производными гидразина в растворе азотной кислоты при $I = 2$ моль/л и 25°C

Реагент	m	n	$k, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}; k_0, \text{с}^{-1}$	$E, \text{кДж/моль}$	Ссылка
Гидразин	1	-1.25	0.23	70.3	[7]
Метилгидразин	1	-1	0.88	58.6	[8]
1,2-Диметилгидразин	1	-1	0.72	43.2	[9]
1,1-Диметилгидразин, $I = 1.0$	1	-1	0.78	43.2	[10]
Этилгидразин	1	-1	0.54	61.5	[11]
Изопропилгидразин	1	-0.9	0.32	65.4	[12]
<i>трет</i> -Бутилгидразин	0.9	-1	0.086	61.3	[13]
Формилгидразин	1	-1	0.132	85.2	[14]
Диформилгидразин, $I = 1.0$	1	-1	0.186		[10]
Ацетилгидразин	1	-1	0.13	76.5	[14]
2-Оксиэтилгидразин	1	-1	5	56.7	[15]

диолиза [5]. Если в скорость-определяющей стадии взаимодействуют NpO_2OH^+ и ДФГ,



то скорость реакции описывается уравнением

$$-d[\text{Np(VI)}]/dt = k_2[\text{NpO}_2\text{OH}^+][\text{ДФГ}].$$

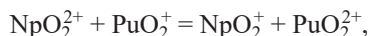
Концентрацию NpO_2OH^+ находим по соотношению

$$[\text{Np(VI)}] = [\text{NpO}_2^{2+}] + [\text{NpO}_2\text{OH}^+].$$

Так как $[\text{NpO}_2^{2+}] = [\text{NpO}_2\text{OH}^+][\text{H}^+]/K$, то $[\text{Np(VI)}] = [\text{NpO}_2\text{OH}^+] + [\text{NpO}_2\text{OH}^+][\text{H}^+]/K$. В растворе 1 моль/л HClO_4 концентрация гидролизованной формы $[\text{NpO}_2\text{OH}^+] = [\text{Np(VI)}]/(1 + [\text{H}^+]/K) = [\text{Np(VI)}]/(1 + 10^{5.19}) = [\text{Np(VI)}] \times 6.5 \times 10^{-6}$. Кинетическое уравнение имеет вид

$$-d[\text{Np(VI)}]/dt = k_2[\text{Np(VI)}] \cdot 6.5 \times 10^{-6}[\text{ДФГ}] = k[\text{Np(VI)}][\text{ДФГ}].$$

Отсюда $k_2 \cdot 6.5 \times 10^{-6} = 0.2$ и $k_2 = 3 \times 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Эта величина превышает бимолекулярную константу скорости для реакции



равную $2.4 \times 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [6]. Причем между реагирующими частицами возникает катион-катионный комплекс, что ускоряет реакцию. Такие комплексы известны для $\text{U(V)} + \text{U(VI)}$, $\text{Np(V)} + \text{U(VI)}$.

Изменение ионной силы влияет на скорость реакции $\text{Np(VI)} + \text{ДФГ}$. В растворе 0.1 моль/л HClO_4 $k = 2.90 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, в растворе 0.1 моль/л $\text{HClO}_4 + 0.9$ моль/л LiClO_4 $k = 2.05 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Уменьшение скорости реакции с ростом ионной силы характерно для взаимодействия противоположно заряжен-

ных частиц. В данном случае NpO_2^{2+} контактирует с неподеленной парой электронов атома азота в молекуле ДФГ.

На рис. 3 показана температурная зависимость k в координатах Аррениуса. Энергия активации составляет $67 \pm 3 \text{ кДж/моль}$.

Скорость процесса восстановления Np(VI) диформилгидразином передается следующим кинетическим уравнением, включающим всех участников:

$$-d[\text{Np(VI)}]/dt = k_0[\text{Np(VI)}][\text{N}_2\text{H}_2(\text{CHO})_2][\text{H}^+]^{-1}. \quad (9)$$

В растворе 1 моль/л HClO_4 значение k_0 численно равно k , т.е. 0.2, но размерность с^{-1} .

Сравним стехиометрию реакций Np(VI) с гидразином и с ДФГ. В растворе 1 моль/л HClO_4 при недостатке гидразина отношение $\Delta[\text{Np(VI)}]/\Delta[\text{N}_2\text{H}_5^+]$ растет от 1 до 1.7 при увеличении $[\text{Np(VI)}]/[\text{N}_2\text{H}_5^+]$ от 1.2 до 11.5 [3]. Таким образом, при равных концен-

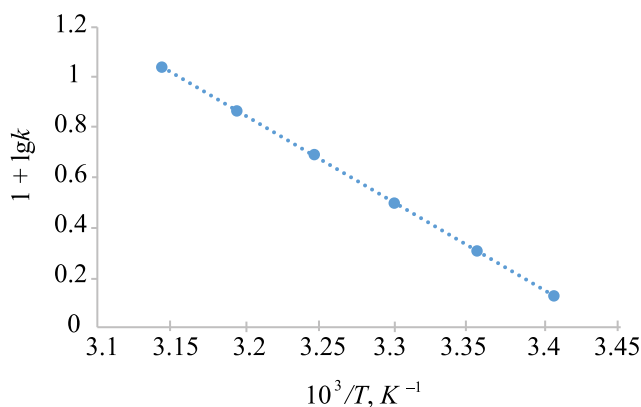


Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости восстановления Np(VI) от обратной температуры в растворе 1 моль/л HClO_4 .

трациях реагентов или при избытке гидразина 1 ион N_2H_5^+ восстанавливает 1 ион Np(VI) , но 1 молекула ДФГ восстанавливает 4.4 иона Np(VI) . В растворе 1 моль/л HClO_4 при 25°C константа скорости реакции Np(VI) с гидразином $k = 0.2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [3], т.е. одинаковая с константой скорости Np(VI) с ДФГ. Но в случае ДФГ вслед за первой медленной стадией идут быстрые реакции. Выше отмечалось, что $k = nk_1$, поэтому $k_1 = k/4.4 = 0.045 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Отсюда следует, что реакция (1) более медленная, чем реакция Np(VI) с N_2H_5^+ .

Поиск бессолевого реагента для экстракционной переработки облученного ядерного топлива вынуждает исследовать различные соединения, в том числе органические замещенные гидразина. Основа поиска – изучение кинетики восстановления Np(VI) и Pu(IV) в растворах азотной и хлорной кислот. Установлено, что кинетика большинства реакций Np(VI) с производными гидразина описывается уравнением

$$-d[\text{Np(VI)}]/dt = k[\text{Np(VI)}][\text{Red}]^m = k_0[\text{Np(VI)}][\text{Red}]^m[\text{H}^+]^n.$$

При $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ моль/л}$ k и k_0 численно равны, но отличаются размерностью. В табл. 3 даны кинетические параметры, т.е. m , n , k , энергия активации E реакций Np(VI) с производными гидразина в растворах HNO_3 .

Из приведенных в табл. 3 данных следует, что порядок скорости реакции по восстановителю равен 1, порядок относительно ионов H^+ равен или близок к -1 . Одинаковая зависимость константы скорости от концентраций реагентов позволяет сделать вывод об одинаковом механизме реакций, включающем участие в медленной стадии незаряженных форм производных гидразина. Эти формы образуются в быстрой предварительной стадии депротонирования.

В работе [13] рассмотрены общие закономерности реакций окисления замещенных гидразинов. Отмечается, что реакционная способность определяется, с одной стороны, основностью гидразинов, с другой – индукционным эффектом радикалов-заместителей (индукционными константами Тафта).

В работе [1] на основании полученных порядков скорости реакции относительно реагентов сделан вывод о протекании двух параллельных реакций.

Это не соответствует действительности. Однако в работе [1] опыты проводились без поддержания постоянной ионной силы, поэтому приведенные там константы следует рассматривать как «кажущиеся» величины, недостаточно строгие, чтобы делать заключение о механизме реакций.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Двоеглазов К.Н., Павлюкевич Е.Ю., Митрикас П.В. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 6. С. 498.
2. Шилов В.П., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 3. С. 218.
3. Колтунов В.С., Тихонов М.Ф. // Радиохимия. 1973. Т. 16, № 1. С. 84–90.
4. Cassol A., Magon L., Tomat G., Portanova R. // Inorg. Chem. 1972. Vol. 11, N 3. P. 515–519.
5. Schmidt K.H., Gordon S., Thompson M., Sullivan J.C., Mulac W.A. // Radiat. Phys. Chem. 1983. Vol. 21, N 3. P. 321–328.
6. Fulton R.B., Newton T.W. // J. Phys. Chem. 1970. Vol. 74, N 8. P. 1661–1669.
7. Колтунов В.С., Тихонов М.Ф. // Радиохимия. 1973. Т. 15, № 2. С. 194.
8. Колтунов В.С., Баранов С.М., Жарова Т.П. // Радиохимия. 1987. Т. 29, № 2. С. 155.
9. Колтунов В.С., Баранов С.М., Тихонов М.Ф. // Радиохимия. 1989. Т. 31, № 2. С. 28.
10. Taylor R.J., May I., Koltunov V.S., Baranov S.M., Marcheno V.I., Mezhev E.A., Zhuavleva G.I., Savilova O.A. // Radiochim. Acta. 1998. Vol. 81, N 3. P. 149.
11. Колтунов В.С., Баранов С.М., Тихонов М.Ф. // Радиохимия. 1989. Т. 31, № 1. С. 45–50.
12. Баранов С.М., Колтунов В.С., Жарова Т.П. // Радиохимия. 1993. Т. 35, № 3. С. 20–24.
13. Колтунов В.С., Баранов С.М., Жарова Т.П. // Радиохимия. 1993. Т. 35, № 3. С. 25–30.
14. Колтунов В.С., Баранов С.М., Тихонов М.Ф. Жарова Т.П. // Радиохимия. 1989. Т. 31, № 2. С. 34.
15. Баранов С.М., Колтунов В.С. // Радиохимия. 1991. Т. 33, № 4. С. 58.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

© 2022 г. П. Г. Зеленин^а, В. В. Милютин^{а,*}, А. Ф. Селиверстов^а, В. М. Бахир^б

^а Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

^б Институт электрохимических систем и технологий Витольда Бахира,
123423, Москва, ул. Народного Ополчения, д. 34, стр. 3

*e-mail: vmilyutin@mail.ru

Поступила в редакцию 05.07.2021, после доработки 09.11.2021, принята к публикации 16.11.2021

Изучено электрохимическое окисление (ЭХО) водных растворов органических комплексобразующих [этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), нитрилотриуксусной кислоты (НТА), диэтилентриаминпентауксусной кислоты (ДТПА)] и поверхностно-активных веществ (ПАВ) [додецилбензолсульфоната натрия (анионогенный ПАВ) и ОП-10 (неионогенный ПАВ)] с использованием проточного электрохимического модульного элемента МБ-11Т-06. Показано, что при ЭХО растворов комплексонов степень их окисления достигает 95%. Введение в исходные растворы хлорид-ионов в количестве до 1 г/дм³ увеличивает скорость ЭХО комплексонов примерно в 3 раза. При ЭХО растворов ПАВ в присутствии 1 г/дм³ хлорид-ионов удаляется более 99% анионогенных ПАВ и около 85% неионогенных ПАВ. Электрохимическая обработка растворов, содержащих комплексоны и хлорид-ионы, повышает эффективность сорбционной очистки растворов от радионуклидов ¹³⁷Cs на ферроцианидном сорбенте ФНС на 1–2 порядка и от ¹⁵²Eu на сульфокатионите – на 4–5 порядков. Эффективность соосаждения ¹⁵²Eu с осадком гидроксида железа(III) после ЭХО увеличиваются на 3 порядка. Сделан вывод о высокой перспективности метода ЭХО для удаления различных органических комплексобразующих и поверхностно-активных веществ из водных растворов, в том числе из жидких радиоактивных отходов.

Ключевые слова: электрохимическое окисление, проточный электрохимический элемент, комплексобразующие вещества, ПАВ, радиоактивные отходы.

DOI: 10.31857/S0033831122040062, **EDN:** FRQENS

ВВЕДЕНИЕ

Важной проблемой радиохимической отрасли является переработка жидких радиоактивных отходов (ЖРО). Особую сложность представляет обращение с ЖРО, содержащими в своем составе органические комплексобразующие и поверхностно-активные вещества [1].

Органические комплексобразующие вещества – Трилон Б (ЭДТА), другие комплексоны, щавелевая, лимонная кислота и др. – поступают в состав ЖРО при дезактивации технологического оборудования.

Негативное влияние этих соединений при очистке ЖРО сорбционными и осадительными методами связано с образованием прочных, трудноудаляемых комплексов радионуклидов с соответствующими лигандами. В работе [2] показано, что в присутствии щавелевой и лимонной кислот коэффициент очистки от радионуклидов на катионитах, окисленном угле и вермикулите снижается в 4–5 раз. Негативное влияние ЭДТА и других органических комплексонов на сорбцию ¹³⁷Cs ферроцианидными сорбентами связано с химическим растворением ферроцианидной составляющей сорбента [3].

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) попадают в состав ЖРО с водами санпропускников, спецпрачечных и с дезактивационными растворами. Присутствие ПАВ при осадительных процессах очистки увеличивает время отстоя и объем осадков, а при сорбционных – ухудшает кинетику и снижает степень очистки ЖРО. При цементировании ЖРО, содержащих ПАВ, наблюдается снижение соленаполнения компаунда и уменьшается его прочность [4].

Для удаления органических веществ из растворов могут быть использованы методы, основанные на их извлечении и концентрировании без химической деструкции или на полном разложении или окислении органических веществ (деструктивные методы).

Удаление органических веществ без их разложения осуществляют методами коагуляции солями железа или алюминия, а также путем адсорбции, в основном, на активных углях [5]. Недостатком недеструктивных методов является образование больших количеств вторичных отходов (шламов, отработанных адсорбентов), которые требуют дополнительной переработки. В связи с этим данные методы используются в основном для очистки ЖРО с невысоким содержанием органических соединений.

Наиболее перспективными для удаления органических соединений из состава ЖРО являются деструктивные методы, основанные на окислении или разложении органических веществ с образованием газообразных или низкомолекулярных продуктов реакции.

Среди деструктивных методов наибольшее распространение получило реагентное окисление с использованием в качестве окисляющего агента перманганата калия, пероксида водорода и озона [6, 7]. Однако при использовании перманганата калия происходит образование дополнительных вторичных радиоактивных отходов (осадка диоксида марганца). Применение озона в качестве окислителя предполагает использование сложного и дорогостоящего технологического оборудования. Дополнительные сложности при работе с озоном обусловлены его высокой химической активностью и токсичностью.

Для удаления органических веществ из водных растворов может быть использован метод электрохимического окисления (ЭХО), основанный на анодном окислении вещества как непосредственно на поверхности анода, так и за счет протекания вторичных электродных реакций [8–10]. Метод ЭХО не предполагает использования дополнительных химических реагентов, т.е. является безреагентным и не приводит к образованию дополнительных радиоактивных отходов.

Для практической реализации метода ЭХО весьма перспективными являются проточные диафрагменные электрохимические элементы типа ПЭМ и МБ, разработанные и промышленно выпускаемые Институтом электрохимических систем и технологий Витольда Бахира (Россия) [11, 12]. В предыдущей работе [13] нами была показана возможность электрохимической деструкции оксалат-ионов в проточном электрохимическом элементе МБ.

Целью данной работы являлось исследование процесса электрохимического окисления различных комплексообразующих и поверхностно-активных веществ с использованием электрохимического элемента типа МБ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты по электрохимическому окислению (ЭХО) проводили с помощью проточного электрохимического модульного элемента МБ-11Т-06.

Элемент МБ-11Т-06 представляет собой цилиндрическую ячейку с внешним катодом из полированного титана и коаксиальным полым анодом, выполненным из титана с покрытием из оксида иридия. Катод и анод разделены керамической пористой диафрагмой, изготовленной из оксида алюминия в α -форме толщиной 1.3 мм. Размеры пор диафрагмы находятся в диапазоне 0.01–0.1 мкм. Ширина обеих электродных камер (расстояние от электрода до диафрагмы) 1.2 мм. Внешний диаметр элемента МБ-11Т-06 18 мм, длина рабочего межэлектродного пространства 200 мм. Площадь поверхности анода и катода элемента 50 и 94 см² соответственно. Катодная и анодная части снабжены электрическими контактами и штуцерами для входа и выхода растворов. Элемент МБ-11Т-06 предоставлен для ис-

пытаний Институтом электрохимических систем и технологий Витольда Бахира.

Лабораторная установка состояла из электрохимического элемента МБ-11Т-06, источника постоянного тока типа QJ 3005С, позволяющего регулировать и поддерживать напряжение и силу тока в диапазоне 0–30 В и 0–5 А соответственно, двух перистальтических насосов для циркуляции анолита и католита и емкостей для сбора анолита и католита.

Нами проведены эксперименты по электрохимическому окислению комплексообразующих [этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), нитрилотриуксусной кислоты (НТА), диэтилентриаминпентауксусной кислоты (ДТПА)] и поверхностно-активных веществ: додецилбензолсульфоната натрия –анионогенного ПАВ (АПАВ) и неионогенного ПАВ (НПАВ) – вспомогательного вещества ОП-10, получаемого путем обработки смеси моно- и диалкилфенолов окисью этилена.

Рабочие растворы комплексообразующих веществ с исходной концентрацией 1.0 г/дм³, содержащие в качестве фонового электролита 10.0 г/дм³ нитрата натрия, готовили путем растворения навески соответствующего реактива в дистиллированной воде. Корректировку pH исходных растворов комплексонов до pH 6–8 проводили раствором 1 моль/дм³ NaOH. Рабочие растворы ПАВ с исходной концентрацией 0.5 г/дм³, содержащие 10.0 г/дм³ нитрата натрия, pH 6–8, готовили путем растворения навески соответствующего реактива в дистиллированной воде. При проведении ЭХО в присутствии хлорид-ионов в исходные растворы вносили точную навеску высушенного хлорида натрия.

ЭХО проводили путем одновременной циркуляции через анодную камеру раствора, содержащего разлагаемое соединение (анолит) и через катодную камеру – раствора 0.1 моль/дм³ NaOH (католит). Исходный объем анолита и католита – по 250 см³ каждого.

После подачи напряжения на клеммы элемента через определенные промежутки времени отбирали пробы циркулирующего анолита на содержание органического компонента. Содержание комплексонов в растворе определяли фотометрическим методом по ослаблению окраски комплекса трехвалентного железа с сульфосалициловой кислотой [14]. Концентрацию АПАВ и НПАВ определяли фото-

метрическим методом после экстракции хлороформом ассоциатов ПАВ с метиленовым синим и роданокобальтатом аммония соответственно [14]. Измерение светопоглощения растворов проводили на фотоколориметре «Экотест-2020», Россия.

Степень разложения органических веществ определяли также по изменению значений химического потребления кислорода (ХПК) исходных и обработанных растворов. Величину ХПК определяли бихроматным методом [14].

Определение влияния электрохимической обработки растворов на сорбцию радионуклида ¹³⁷Cs ферроцианидным сорбентом ФНС (ферроцианид никеля-калия, нанесенный на поверхность силикагеля) и ¹⁵²Eu на сульфокатионите марки «Токем 308» (ООО «Токем», Кемерово) проводили по следующей методике. В исходный и обработанный растворы вносили индикаторные количества (около 10⁵ Бк/дм³) соответствующего радионуклида и выдерживали в течение 3 сут для установления равновесия между компонентами раствора. Затем аликвоту раствора (20 см³) помещали в пластиковую емкость, добавляли навеску сорбента (50 мг ФНС и 25 мг «Токем 308») и перемешивали в течение 24 ч. Затем сорбент отделяли от раствора путем фильтрования через бумажный фильтр «синяя лента» и определяли в фильтрате удельную активность соответствующего радионуклида. По результатам анализов рассчитывали значения коэффициента распределения (K_d) радионуклида по формуле

$$K_d = \frac{A_0 - A_p}{A_p} \cdot \frac{V_p}{m_c}, \quad (1)$$

где A_0 , A_p – соответственно удельная активность радионуклида в исходном растворе и в фильтрате после сорбции, Бк/дм³; V_p – объем жидкой фазы, см³; m_c – масса сорбента, г.

Влияние электрохимической обработки растворов на соосаждение ¹⁵²Eu с осадком гидроксида железа (III) изучали по следующей методике. В исходный и обработанный растворы, содержащие около 10⁵ Бк/дм³ ¹⁵²Eu, добавляли раствор FeCl₃ до достижения концентрации по металлу 0.1 г/дм³, подщелачивали раствором 1 моль/дм³ NaOH до pH 12.0–12.2, перемешивали 1 ч и фильтровали полученную суспензию через бумажный фильтр «синяя лента». По результатам определения удельной активности

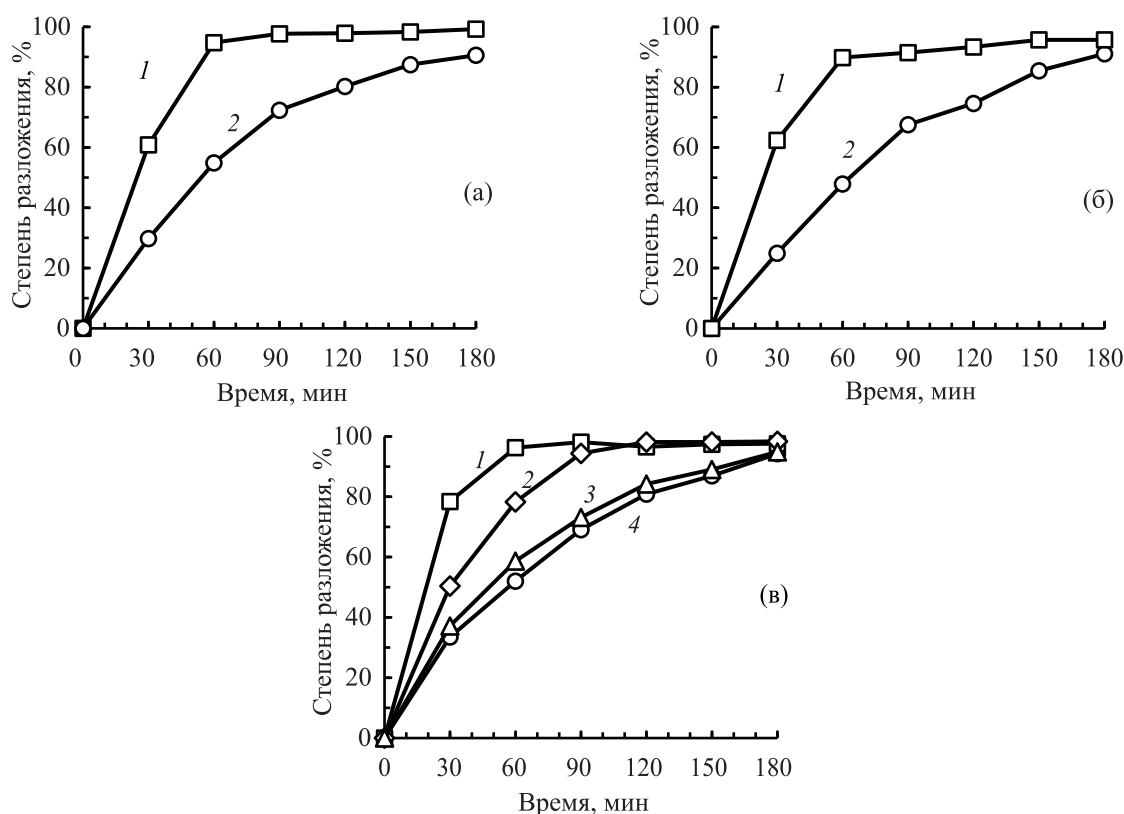


Рис. 1. Зависимость степени разложения комплексов от времени проведения электрохимического окисления при различных концентрациях хлорид-ионов, г/дм³. а – НТА, Cl⁻: 1 – 1.0, 2 – 0; б – ДТПА, Cl⁻: 1 – 1.0, 2 – 0; в – ЭДТА, Cl⁻: 1 – 1.0; 2 – 0.5; 3 – 0.2; 4 – 0.

^{152}Eu в исходном растворе и в фильтрате определяли коэффициент очистки ($K_{\text{оч}}$) по формуле

$$K_{\text{оч}} = A_0/A_{\text{ф}}, \quad (2)$$

где A_0 , $A_{\text{ф}}$ – соответственно удельная активность радионуклида ^{152}Eu в исходном растворе и в фильтрате после осаждения, Бк/дм³.

Удельную активность ^{137}Cs и ^{152}Eu в растворах определяли прямым радиометрическим методом с использованием спектрометрического комплекса СКС-50М («Грин стар технолоджиз», Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости степени разложения различных комплексов от времени проведения электрохимического окисления растворов при различных концентрациях хлорид-ионов. При проведении всех экспериментов сила тока (I) составляла 0.8 А, напряжение (U) – в диапазоне 2.7–3.1 В.

Из представленных графиков видно, что добавление хлорид-ионов в исходный раствор значительно интенсифицирует процесс окисления: в присутствии 1 г/дм³ хлорид-ионов степень разложения комплексов 90% достигается через 60 мин после начала эксперимента. При отсутствии хлорид-ионов такое же значение степени разложения достигается примерно через 180 мин, т.е. в 3 раза дольше. Наблюдаемые эффекты связаны с образованием на аноде активных форм хлора – гипохлорит-ионов, хлорноватистой кислоты, молекулярного и атомарного хлора, обладающих высокой окислительной способностью. Аналогичное влияние хлорид-ионов на скорость ЭХО оксалат-ионов нами было показано в работе [13]. Наибольшее влияние хлорид-ионов на скорость ЭХО комплексов (ЭДТА) наблюдается при концентрации Cl⁻ более 0.5 г/дм³ (рис. 1, в).

В табл. 1 приведены значения химического потребления кислорода (ХПК) исходных и обработанных в течение 3 ч растворов, содержащих различные концентрации хлорид-ионов.

Таблица 1. Значения химического потребления кислорода (ХПК) исходных и обработанных растворов комплексонов, не содержащих хлорид-ионов и содержащих 1.0 г/дм³ хлорид-ионов

Комплексон	ХПК, мг О/л		
	исходный раствор	обработанный (без Cl ⁻)	обработанный (1.0 г/дм ³ Cl ⁻)
НТА	300 ± 10	260 ± 10	120 ± 5
ЭДТА	500 ± 30	350 ± 10	85 ± 5
ДТПА	590 ± 30	350 ± 20	210 ± 10

Таблица 2. Коэффициенты распределения (K_d) ¹³⁷Cs на сорбенте ФНС при сорбции из исходных и обработанных в течение 3 ч растворов комплексонов, содержащих различные концентрации хлорид-ионов

Комплексон	K_d , см ³ /г		
	исходный раствор	обработанный (без Cl ⁻)	обработанный (1.0 г/дм ³ Cl ⁻)
НТА	9.2×10^3	1.8×10^4	6.0×10^5
ЭДТА	8.9×10^3	4.3×10^4	2.0×10^5
ДТПА	1.5×10^4	2.0×10^4	1.8×10^5

Таблица 3. Коэффициенты распределения (K_d) ¹⁵²Eu на сульфокатионите «Токем 308» при сорбции из исходных и обработанных в течение 3 ч растворов комплексонов, содержащих различные концентрации хлорид-ионов

Компонент	K_d , см ³ /г		
	исходный раствор	обработанный (без Cl ⁻)	обработанный (1.0 г/дм ³ Cl ⁻)
НТА	1.8	660	9.0×10^4
ЭДТА	<1	1.1×10^4	5.3×10^4
ДТПА	<1	2.1	1.20×10^5

Таблица 4. Коэффициенты очистки ($K_{оч}$) от ¹⁵²Eu при соосаждении с осадком гидроксида железа(III) из исходных растворов комплексонов и из растворов после ЭХО без добавления хлорид-ионов и в присутствии 1.0 г/дм³ Cl⁻

Компонент	$K_{оч}$		
	исходный раствор	обработанный (без Cl ⁻)	обработанный (1.0 г/дм ³ Cl ⁻)
НТА	1.4	228	1510
ЭДТА	3.4	19.5	2230
ДТПА	1.5	2.5	6150

Представленные в таблице результаты показывают, что остаточные значения ХПК в обработанных растворах, содержащих хлорид-ионы, значительно ниже по сравнению с растворами, не содержащих хлор.

В табл. 2 и 3 приведены значения коэффициентов распределения (K_d) ¹³⁷Cs на ферроцианидном сорбенте ФНС и ¹⁵²Eu на сульфокатионите «Токем 308» соответственно при сорбции из исходных и обработанных в течение 3 ч растворов, содержащих различные концентрации хлорид-ионов.

Значения коэффициентов очистки ($K_{оч}$) от ¹⁵²Eu при соосаждении с осадком гидроксида железа(III) из исходных растворов комплексонов и растворов,

прошедших ЭХО в присутствии 1.0 г/дм³ Cl⁻ и без добавления хлорид-ионов, приведены в табл. 4.

Представленные результаты показывают, что ЭХО растворов, содержащих комплексоны, резко увеличивает эффективность сорбционной очистки растворов от ¹³⁷Cs и ¹⁵²Eu. Значения K_d ¹³⁷Cs на сорбенте ФНС при сорбции из обработанных в присутствии 1.0 г/дм³ Cl⁻ растворов увеличиваются на 1–2 порядка, а K_d ¹⁵²Eu на сульфокатионите «Токем 308» – на 4–5 порядков по сравнению с необработанными растворами.

Аналогичный эффект ЭХО оказывает на процесс соосаждения ¹⁵²Eu с осадком гидроксида железа (III). Значения коэффициентов очистки ($K_{оч}$) для

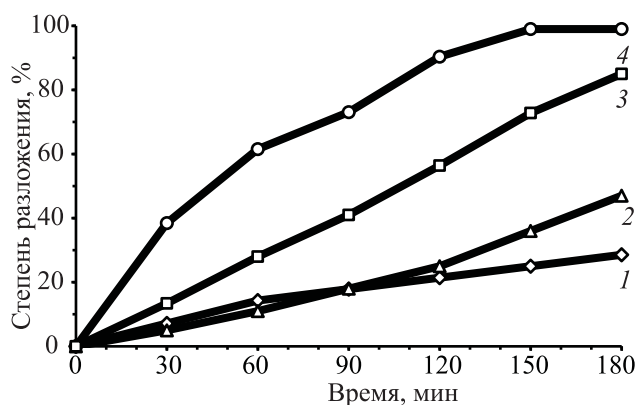


Рис. 2. Зависимость степени разложения НПАВ (1, 4) и АПАВ (2, 3) от времени проведения ЭХО в отсутствие хлорид-ионов (1, 2) и в присутствии 1 г/дм³ хлорид-ионов (3, 4).

обработанных растворов по сравнению с необработанными увеличиваются на три порядка.

На рис. 2 представлены данные по окислению поверхностно-активных веществ в ходе ЭХО. Сила тока в ходе экспериментов 0.8 А, а напряжение – в диапазоне 3.5–5.0 В.

Представленные на рисунке 2 данные демонстрируют, что при окислении без хлора степень разложения НПАВ и АПАВ не превышает 30 и 50% соответственно, в то время как присутствие в растворе анолита 1 г/дм³ хлорид-ионов позволяет достичь практически полного разложения НПАВ через 2.5 ч проведения процесса. Степень разложения АПАВ за то же время несколько ниже (около 85%), что связано с большей устойчивостью данного вида ПАВ к электрохимическому окислению.

Таким образом, электрохимическое окисление является эффективным методом удаления различных органических соединений из водных растворов, в том числе из жидких радиоактивных отходов. В частности, данный метод может быть использован при переработке кубовых остатков АЭС, содержащих значительные количества органических комплексообразующих и поверхностно-активных веществ, присутствие которых значительно снижает эффективность извлечения радионуклидов цезия и кобальта [6]. После электрохимической обработки и сорбционной очистки от радионуклидов кубовые остатки могут быть переведены в категорию неактивных химических отходов[15].

ВЫВОДЫ

Метод электрохимического окисления (ЭХО) позволяет проводить эффективное (свыше 95 %) окисление различных комплексообразующих веществ: ЭДТА, НТА, ДТПА. Введение в исходные растворы хлорид-ионов в количестве до 1 г/дм³ увеличивает скорость ЭХО комплексонов примерно в 3 раза.

Электрохимическая обработка растворов, содержащих комплексоны и хлорид-ионы, повышает эффективность сорбционной очистки растворов от радионуклидов ¹³⁷Cs на ферроцианидном сорбенте ФНС на 1–2 порядка и от ¹⁵²Eu на сульфокатионите на 4–5 порядков. Эффективность соосаждения ¹⁵²Eu с осадком гидроксида железа(III) после ЭХО увеличиваются на 3 порядка.

Метод ЭХО пригоден для удаления из растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ). В присутствии 1 г/дм³ хлорид-ионов удаляется более 99% анионогенных ПАВ (додецилбензолсульфонат натрия) и около 85% неионогенных ПАВ (ОП-10).

Метод электрохимического окисления является перспективным для удаления различных органических комплексообразующих и поверхностно-активных веществ из водных растворов, в том числе из жидких радиоактивных отходов.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при частичном финансировании Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рябчиков Б.Е. Очистка жидких радиоактивных отходов. М.: ДеЛи принт, 2008. 516 с.
2. Кульский Л.А., Страхов Э.Б., Волошинова А.М., Близнюкова В.А. Очистка вод атомных электростанций. Киев: Наук. думка, 1979. 209 с.
3. Милютин В.В., Гелис В.М., Ершов Б.Г., Селиверстов А.Ф. Изучение влияния органических комплек-

- сообразующих и пове // Радиохимия. 2008. Т. 50, № 1. С. 60–61.
4. Варлаков А.П., Германов А.В. // Безопасность жизнедеятельности. 2010. № 10. С. 42–48.
 5. Рябчиков Б.Е. Современная водоподготовка. М.: ДеЛи плюс, 2013. 680 с.
 6. Савкин А.Е., Моренова А. Г., Захарова Е.В., Родыгина Н.И. // Радиохимия. 2003. Т. 45, № 4. С. 363–365.
 7. Селиверстов А.Ф., Лагунова Ю.О., Милютин В.В., Ершов Б.Г. // Радиохимия. 2013. Т. 55, № 4. С. 319–322.
 8. Фиошин М.Я., Смирнова М.Г. Электросинтез окислителей и восстановителей. Л.: Химия, 1981. 2-е изд. 212 с.
 9. Яковлев С.В., Краснобородько И.Г., Rogov В.М. Технология электрохимической очистки воды. Л.: Стройиздат. 1987. 312 с.
 10. Косяков В.Н., Яковлев Н.Г., Велешко И.Е. // Четвертая Рос. конф. по радиохимии: Тез. докл. Озерск, 2003. С. 189.
 11. Бахир В.М. // Водоснабжение и канализация. 2010. № 3–4. С. 56–62.
 12. Бахир В.М. Электрохимическая активация. Изобретения, техника, технология. М: ВИВА-СТАР, 2014. 512 с.
 13. Зеленин П.Г., Милютин В.В., Бахир В.М., Адамович Д.В. // Радиохимия. 2021. Т. 63, № 4. С. 349–355.
 14. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.
 15. Аvezнязов С.Р., Стахив М.Р. // Радиоактивные отходы. 2018. № 4 (5). С. 49–54.

РАДИАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ТВЕРДОГО ЭКСТРАГЕНТА AXIONIT MND 40T В ПРОЦЕССЕ ГЛУБОКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ АМЕРИЦИЯ ИЗ ЖИДКИХ СРЕДНЕАКТИВНЫХ ОТХОДОВ ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

© 2022 г. Е. В. Лызлова*, А. В. Глухова, А. В. Конников, М. А. Бирюкова

ПО «Маяк», 456780, Озерск Челябинской обл., пр. Ленина, д. 31

*e-mail: cpl@po-mayak.ru

Поступила в редакцию 08.09.2021, после доработки 11.01.2022, принята к публикации 18.01.2022

Изучено влияние γ -излучения на физические характеристики и сорбционные свойства твердого экстрагента AXIONIT MND 40T (ТВЭКСа), синтезированного АО «Аксион–редкие и драгоценные металлы» (Пермь), по отношению к Am. Показано, что с увеличением поглощенной дозы γ -излучения незначительно изменяются гранулометрический состав, насыпная плотность и удельный объем ТВЭКСа. Анализ ИК спектров показал, что получение ТВЭКСом поглощенной дозы излучения от 1.4 до 2.5 МГр приводит к существенной радиационной деструкции. Показана эффективная сорбция Am при облучении ТВЭКСа до поглощенной дозы γ -излучения не более 0.6 МГр и значительное снижение сорбционной способности при облучении дозой 2.5 МГр.

Ключевые слова: ТВЭКС, сорбция, десорбция, Pu, Am, среднеактивные отходы, химико-металлургическое производство, поглощенная доза, γ -излучение.

DOI: 10.31857/S0033831122040074, **EDN:** FRUECY

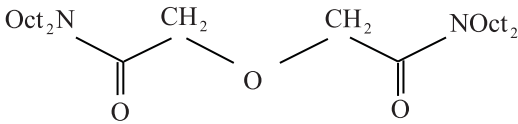
В настоящее время на ПО «Маяк» реализуется двухстадийная сорбционная технология глубокой очистки жидких среднеактивных отходов химико-металлургического производства (CAO ХМП) от Pu и Am, позволяющая снижать уровень активности образующихся твердых отходов за счет выделения ^{241}Am в отдельную фракцию. Разработанная технология предусматривает предварительную очистку CAO ХМП от Pu на бифункциональном катионите Purolite S957, последующее концентрирование Am и доизвлечение остаточного количества Pu на ТВЭКСе [1–5].

В процессе многоциклической работы в условиях ХМП ТВЭКС подвергается воздействию химически агрессивной среды и ионизирующего излучения. На практике при воздействии ионизирующе-

го излучения изменение свойств сорбента может быть столь значительным, что применять его для решения конкретных задач, связанных с переработкой регенерационных растворов, оказывается невозможным. Так, авторы статьи [6] установили, что при облучении ТВЭКСа до поглощенной дозы около 2.5 МГр происходит двукратное снижение его статической емкости по отношению к Eu, при облучении дозой более 6.8 МГр – полная потеря сорбционных свойств.

Для установления возможности многоциклической эксплуатации ТВЭКСа в условиях ХМП необходимо исследовать влияние поглощенной дозы излучения на физические свойства ТВЭКСа и его сорбционную способность по отношению к Am.

Таблица 1. Физико-химические свойства ТВЭКСа

Показатель	Значение
Внешний вид	Сферические гранулы от белого до светло-бежевого цвета
Матрица	Полистирол, сшитый дивинилбензолом
Структура	Макропористая
Экстрагент	N,N,N',N'-Тетра- <i>n</i> -октиламид дигликолевой кислоты
Химическая формула активного компонента (Oct = C ₈ H ₁₇)	
Брутто-формула активного компонента	C ₃₆ H ₇₂ N ₂ O ₃
Массовая доля основного компонента, %	40
Средний размер зерна, мм	0.40–0.70
Влажность, %	От 5 до 15
Емкость по РЗЭ (Nd ³⁺), мг-экв/г, не менее	0.5

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основные физико-химические свойства образца ТВЭКСа, используемого в работе, приведены в табл. 1. ТВЭКС получен сополимеризацией стирола с дивинилбензолом в присутствии активного компонента (экстрагента) N,N,N',N'-тетра-*n*-октиламида дигликолевой кислоты (40 мас%) и растворителя.

Перед облучением образцы ТВЭКСа выдерживали в дистиллированной воде до полного набухания, затем в растворе 5.0 моль/л HNO₃ в течение 24 ч.

Для изучения радиационной устойчивости ТВЭКСа подготовленные образцы облучали на установке «Исследователь» с источником γ -излучения на основе ⁶⁰Со с мощностью дозы 0.14 Гр/с при комнатной температуре до получения ими поглощенной дозы, равной 0.6, 1.4 и 2.5 МГр. В процессе облучения образцы ТВЭКСа находились в растворе 5.0 моль/л HNO₃, поскольку в условиях реального производства радиационное поле воздействует не только на сорбент, но и на систему сорбент–раствор. При облучении такой сложной гетерогенной системы кроме прямого действия излучения на сорбент наблюдается и косвенное действие, которое заключается в том, что взаимодействие продуктов радиолиза водного раствора с сорбентом, как правило, усиливает радиационно-химические повреждения и приводит к значительному снижению ради-

ационной стойкости сорбента по сравнению с облучением в сухом состоянии [7].

Перед исследованием физических и сорбционных свойств образцы ТВЭКСа промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе до постоянной массы.

В ходе работы устанавливали такие физические характеристики облученных образцов ТВЭКСа, как гранулометрический состав, насыпная плотность (d), удельный объем ($V_{уд}$), коэффициент набухания ($K_{наб}$):

$$d = \frac{m}{V}, \quad (1)$$

$$V_{уд} = \frac{V_{наб}}{m}, \quad (2)$$

$$K_{наб} = \frac{V_{наб}}{V}, \quad (3)$$

где m – масса воздушно-сухого образца сорбента, г; V – объем воздушно-сухого образца сорбента, см³; $V_{наб}$ – объем набухшего образца сорбента, см³.

Для оценки изменения структуры ТВЭКСа под влиянием γ -излучения проводили измерение ИК спектров поглощения образцов, получивших определенную дозу γ -излучения, и сравнение со спектрами необлученного образца. Измерения проводили с использованием ИК-Фурье спектрометра Nexus.

Извлечение Am на облученных образцах ТВЭКСа исследовали в динамическом режиме с использо-

Таблица 2. Основные физические свойства ТВЭКСа

Показатель	Значение при поглощенной дозе γ -излучения, МГр			
	0	0.6	1.4	2.5
Насыпная плотность воздушно-сухого твэкса, г/см ³	0.37	0.35	0.34	0.34
Удельный объем набухшего твэкса, см ³ /г	2.80	3.00	3.10	3.10
Коэффициент набухания	в H ₂ O	1.05	1.05	1.05
	в 5.0 моль/л HNO ₃	1.05	1.05	1.10
	H ₂ O → HNO ₃ ^a	1.00	0.90	0.90

^a При переводе ТВЭКСа из набухшего состояния в раствор 5.0 моль/л HNO₃.

ванием предварительно подготовленных реальных САО ХМП. Подготовка растворов к извлечению Am заключалась в предварительной корректировке концентрации HNO₃ до значения 5.0 моль/л и последующем выделении Pu на катионите Purolite S957. Концентрацию Am в растворах измеряли γ -спектрометрическим, Pu – рентгено- γ -спектрометрическим, HNO₃ – потенциометрическим методом.

Сорбцию Am проводили путем пропускания подготовленного раствора через стеклянную сорбционную колонку, заполненную облученным образцом ТВЭКСа, со скоростью 5 к.о./ч. В фильтрах измеряли концентрацию Am. По полученным значениям оценивали полную динамическую обменную емкость ТВЭКСа по Am (ПДОЕ_{Am}), соответствующую концентрации Am в фазе ТВЭКСа, при которой концентрации Am в исходном растворе и в фильтрате равны, а также емкость ТВЭКСа до «проскока» Am в фильтрат (ЕДП_{Am}), соответствующую максимальной концентрации Am в фазе ТВЭКСа, при которой концентрация Am в фильтрах не превышала 0.025 мг/л. Значение «проскока» было установлено экспериментально исходя из условия, что при концентрации Am в фильтрах, не превышающей 0.025 мг/л, твердые отходы, образующиеся в результате последующей переработки фильтратов по осадительно-фильтрационной технологии, соответствуют уровню САО, что позволяет снизить уровень радиационной опасности в процессе их получения и хранения [1, 2].

Перед десорбцией для вытеснения исходного раствора ТВЭКС промывали раствором 5.0 моль/л HNO₃. В десорбатах измеряли концентрацию Am.

Десорбцию Am из фазы ТВЭКСа проводили путем пропускания десорбирующего раствора с концентрацией ДТПА 10 г/л и значением pH 6 со скоростью 1 к.о./ч.

Выход извлекаемых компонентов в десорбат φ , %, вычисляли по формуле

$$\varphi = \frac{m_t}{m_0} \times 100, \quad (4)$$

где m_t – масса компонента в десорбате, мг; m_0 – масса компонента в фазе твэкса, мг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При облучении системы сорбент–раствор в большинстве случаев наблюдаются изменения гранулометрического состава, насыпной плотности и набухания сорбента, обусловленные сшиванием и деструкцией и приводящие к изменению емкостных характеристик сорбента.

Экспериментально установленные физические свойства облученных образцов ТВЭКСа в сравнении с необлученным образцом приведены в табл. 2.

В ходе проведения экспериментов установлено, что с увеличением поглощенной дозы γ -излучения наблюдается незначительное уменьшение насыпной плотности облученных образцов ТВЭКСа и незначительное увеличение удельного объема.

Установлено, что облучение ТВЭКСа дозой до 2.5 МГр практически не влияет на его набухание в воде и в растворе HNO₃. При переводе облученных образцов ТВЭКСа из набухшего состояния в нитратную форму их объем уменьшается на 10%.

Таким образом, можно предположить, что при облучении ТВЭКСа до дозы 2.5 МГр процессы интенсивной деструкции и сшивания в матрице отсутствуют.

Результаты экспериментов по определению гранулометрического состава ТВЭКСа в зависимости от поглощенной дозы γ -излучения приведены в табл. 3.

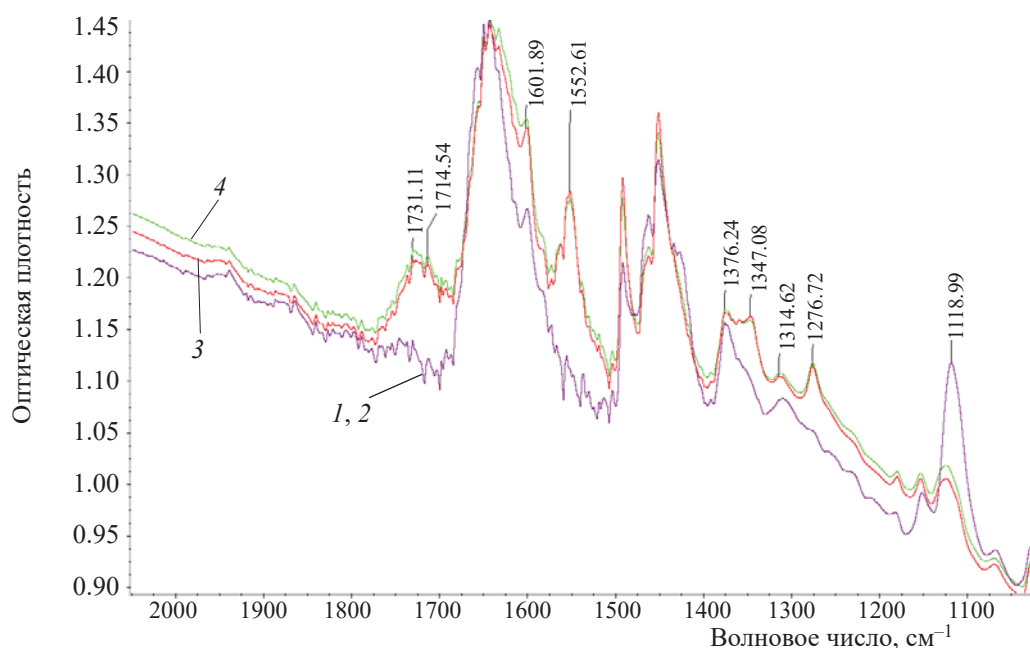


Рис. 1. ИК спектры поглощения необлученного и облученных образцов ТВЭКСа. 1 – необлученный образец; 2–4 – образцы, получившие дозу γ -излучения 0.6, 1.4 и 2.5 МГр соответственно.

Установлено, что при облучении ТВЭКСа дозой γ -излучения от 0.6 до 2.5 МГр наблюдается частичное разрушение гранул, уменьшается доля фракции с размером гранул выше 1.0 мм и увеличивается доля фракции с размером гранул от 0.5 до 0.6 мм. Однако мелкая фракция с размером гранул менее 0.2 мм, которая может приводить к забиванию удерживающей сетки, увеличению гидродинамического сопротивления сорбционной колонны и осложнять проведение сорбции, в облученных образцах ТВЭКСа не обнаружена. Основная доля гранул находится в допустимых для проведения сорбции пределах от 0.5 до 1.3 мм.

Для оценки влияния γ -излучения на изменение структуры были сняты ИК спектры образцов облученного и необлученного образцов ТВЭКСа. ИК спектры поглощения приведены на рис. 1.

Таблица 3. Зависимость гранулометрического состава ТВЭКСа от поглощенной дозы γ -излучения

Размер гранул, мм	Объемная доля фракции, %, при поглощенной дозе γ -излучения, МГр			
	0	0.6	1.4	2.5
0.2–0.4	2	2	2	2
0.5–0.6	40	49	53	60
1.0–1.3	53	44	40	36
>1.3	5	5	5	2

На ИК спектрах облученных образцов ТВЭКСа отмечено появление полос поглощения с максимумами при волновых числах 1731 и 1714 см^{-1} , соответствующих валентным колебаниям карбоксильной группы COOH и альдегидной группы C=O , указывающих на разрушение матрицы ТВЭКСа. В условиях радиационного воздействия двойные углеродные связи являются неустойчивыми, в качестве побочного эффекта наблюдается возникновение окислительных процессов, приводящих к деструкции молекул полимера. Новые полосы с максимумом при волновых числах 1347 и 1552 см^{-1} указывают на возникновение нитрогрупп. Уменьшение интенсивности полосы поглощения с максимумом при волновом числе 1118 см^{-1} , по-видимому, указывает на сокращение длины полимерной цепочки.

Анализ ИК спектров показал, что получение ТВЭКСом дозы облучения от 1.4 до 2.5 МГр приводит к существенной радиационной деструкции сорбента, что, в свою очередь, может значительно снижать его сорбционные свойства.

На следующем этапе исследований оценивали изменение емкостных характеристик ТВЭКСа в зависимости от поглощенной дозы облучения в рамках отработки двухстадийной сорбционной технологии глубокой очистки жидких САО ХМП.

Таблица 4. Результаты экспериментов по сорбции и десорбции Am на ТВЭКСе в динамическом режиме

Параметр	Значение при поглощенной дозе γ -излучения, МГр			
	0	0.6	1.4	2.5
ЕДП _{Am} , г/л	15	4.1	2.2	1.8
ПДОЕ _{Am} , г/л	20	6.1	5.7	4.3
$\phi(\text{Am})$, ^a %	100	90	65	50

^a В 10 к.о. десорбирующего раствора.

Результаты экспериментов по извлечению Am из фильтратов, полученных после катионита Purolite S957, на необлученном и облученных образцах ТВЭКСа и десорбции в динамическом режиме приведены в табл. 4.

Полученные результаты показали, что при облучении ТВЭКСа дозой 0.6 МГр происходит резкое снижение значений ЕДП_{Am} и ПДОЕ_{Am} (более чем в 3 раза). При дальнейшем облучении с увеличением поглощенной дозы γ -излучения до 2.5 МГр наблюдается постепенное снижение данных характеристик. Полной десорбции Am из фазы ТВЭКСа, облученного до 1.4 и 2.5 МГр, не удалось достичь даже при пропускании 20 к.о. десорбирующего раствора. Значительное снижение показателей сорбции и десорбции при облучении ТВЭКСа дозой более 0.6 МГр связано, по-видимому, с радиационной деструкцией экстрагента в составе ТВЭКСа. Потеря емкости ТВЭКСа может быть обусловлена не только разрушением и отщеплением групп экстрагента, но и их частичным или полным растворением [8].

Полученные в ходе исследований результаты показали, что ТВЭКС имеет невысокую радиационную стойкость – при облучении ТВЭКСа дозой 2.5 МГр происходит пятикратное снижение полной обменной емкости сорбента по Am. Во избежание значительного изменения физических свойств и снижения сорбционной емкости в процессе про-

мышленной эксплуатации целесообразно ограничивать время простоя ТВЭКСа, насыщенного Am, и не допускать его облучения до поглощенной дозы выше 0.6 МГр, проводить десорбцию при накоплении Am в фазе ТВЭКСа не более 4 г/л.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лызова Е.В., Глухова А.В., Конников А.В., Логунов М.В. // Матер. Всерос. конф. «Радиохимия-2015». 2015. С. 116.
2. Лызова Е.В., Логунов М.В. // Вопр. атом. науки и техники. Материаловедение и новые материалы. 2014. № 3 (78). С. 26–37.
3. Лызова Е.В. Выделение и концентрирование актинов из азотнокислых растворов с применением новых ионообменных материалов: Автореф. дис. ... к.т.н. 2015.
4. Милютин В.В., Гелис В.М., Некрасова Н.А., Фирсова Л.А., Харитонов О.В., Баулин В.Е. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 5. С. 438–441.
5. Чухланцева Е.В., Сергеева Н.Л., Усолкин А.Н., Неудачина Л.К., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16, № 2. С. 143–150.
6. Милютин В.В., Хесина З.Б., Лактюшина Л.А., Буряк А.К., Некрасова Н.А., Кононенко О.А., Павлов Ю.С. // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 1. С. 55–58.
7. Егоров Е.В., Новиков П.Д. Действие ионизирующих излучений на ионообменные материалы. М.: Атомиздат, 1965. 398 с.
8. Егоров Г.Ф. Радиационная химия экстракционных систем. М.: Энергоатомиздат, 1986. 208 с.

НАНЕСЕНИЕ РУТЕНИЯ-106 НА ВОГНУТУЮ МЕТАЛЛИЧЕСКУЮ ПОВЕРХНОСТЬ ПОДЛОЖКИ ЗАКРЫТОГО ИСТОЧНИКА β-ИЗЛУЧЕНИЯ – ОФТАЛЬМОАППЛИКАТОРА

© 2022 г. В. В. Шаповалов*, С. А. Артамонов, А. С. Болонкин, М. В. Бурмистров,
Т. А. Дёмина, Л. А. Каргина, А. Ю. Кутин, Г. Н. Мишекурина,
Н. А. Нерозин, Д. А. Подсобляев, М. Д. Самсонов, С. В. Ткачёв

Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского,
249033, Обнинск Калужской обл., пл. Бондаренко, д. 1
*e-mail: vshapovalov@ippe.ru

Поступила в редакцию 29.09.2021, после доработки 24.12.2021, принята к публикации 30.12.2021

Описан способ нанесения ^{106}Ru на вогнутую металлическую поверхность подложки офтальмоаппликаторов, который заключается в подготовке поверхности подложки путем ее покрытия слоем серебра, приготовлении раствора ^{106}Ru в глицерине с необходимой объемной активностью, заполнении подложки приготовленным раствором и выпаривании раствора. Описанный способ позволяет наносить на поверхность подложки равномерно распределенный и прочно связанный с поверхностью слой ^{106}Ru .

Ключевые слова: ядерная медицина, офтальмология, ^{106}Ru , ^{106}Rh , офтальмоаппликатор, брахитерапия.

DOI: 10.31857/S0033831122040086, **EDN:** FRWCIV

Одним из перспективных методов терапии онкологических заболеваний глаз является брахитерапия с помощью офтальмоаппликаторов [1]. В медицинской практике используются офтальмоаппликаторы на основе таких радионуклидов, как $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ [2], ^{125}I [3] и $^{106}\text{Ru}/^{106}\text{Rh}$ [4]. В ФЭИ создан участок по изготовлению офтальмоаппликаторов на основе ^{106}Ru , который находится в равновесии с дочерним радионуклидом ^{106}Rh [5, 6].

Офтальмоаппликатор состоит из металлической оболочки и находящейся в ней активной подложки. Внешний вид офтальмоаппликаторов и представлен на рис. 1. Оболочка состоит из корпуса толщиной 0.8 мм с выпуклой наружной поверхностью и крышки с вогнутой наружной поверхностью толщиной 0.1 мм. Корпус и крышка изготовлены из нержавеющей стали 12Х18Н10Т и сварены герметичным кольцевым швом. Толщина корпуса офтальмоаппликатора выбрана достаточной для значительного ослабления β-излучения, а толщина крышки выбрана такой, чтобы обеспечить необхо-

димую жесткость и не слишком сильно ослаблять β-излучение.

Подложка толщиной 0.1 мм находится между корпусом и крышкой. Она представляет собой металлическую фольгу с нанесенным на её поверхность β-излучающим радионуклидом. К оболочке



Рис. 1. Внешний вид офтальмоаппликаторов.

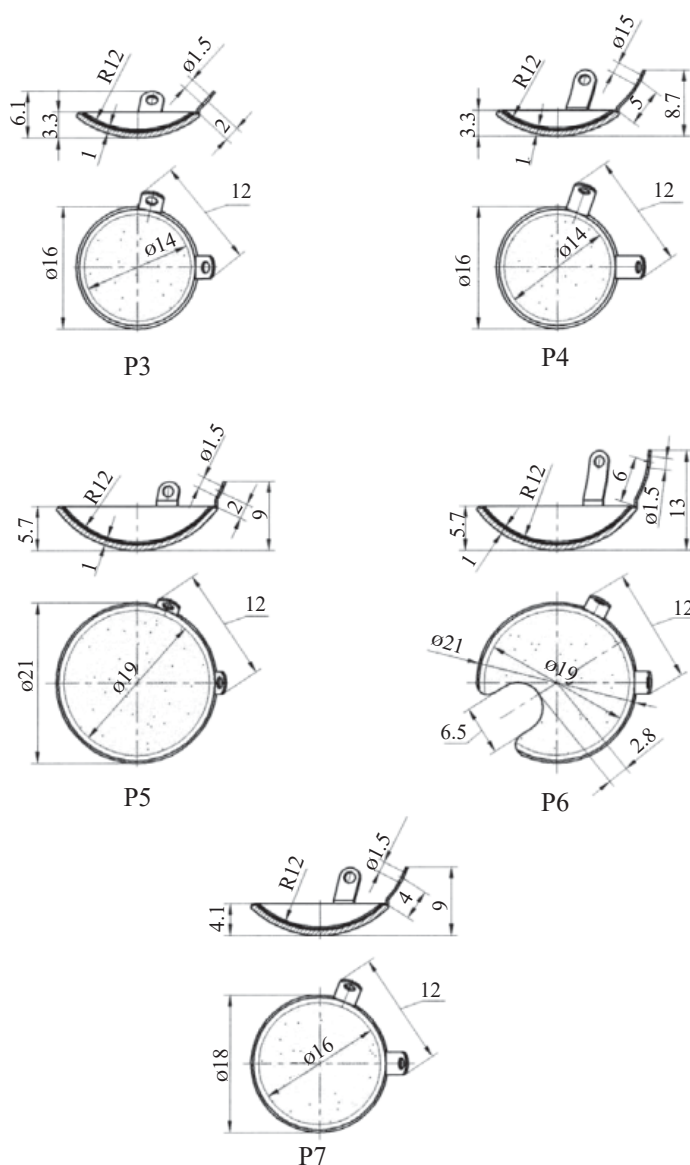


Рис. 2. Офтальмоаппликаторы, выпускаемые в ГНЦ РФ-ФЭИ.

офтальмоаппликатора приварены две проушины, с помощью которых его подшивают к глазу.

Радиометрическими характеристиками офтальмоаппликатора являются мощность поглощенной дозы β -излучения на рабочей поверхности офтальмоаппликатора (МПД), активность находящегося в нем радионуклида, а также коэффициент вариации распределения β -активности по рабочей поверхности офтальмоаппликатора.

В настоящее время производятся и поставляются в офтальмологические клиники офтальмоаппликаторы 5 типов: P3, P4, P5, P6 и P7 (рис. 2). Технические характеристики офтальмоаппликаторов при-

ведены в табл. 1. Следует отметить, что основное терапевтическое воздействие на опухоль оказывает β -излучение ^{106}Rh – дочернего продукта распада ^{106}Ru , энергия которого, как видно из таблицы, значительно больше, чем энергия β -излучения ^{106}Ru .

Поскольку энергия β -излучения ^{106}Rh существенно превосходит энергию β -излучения ^{90}Y – дочернего продукта распада ^{90}Sr ($^{\text{max}}E_{\beta} = 2.27$ МэВ) и тем более самого ^{90}Sr ($^{\text{max}}E_{\beta} = 0.54$ МэВ), а также энергию рентгеновского излучения при распаде ^{125}I ($E_{\text{ср}} = 28$ кэВ) [7], офтальмоаппликаторы на основе ^{106}Ru могут применяться для терапии опухолей глаз большей глубины и размеров.

При разработке технологии изготовления офтальмоаппликаторов одной из задач, которую необходимо было решить, являлся способ нанесения ^{106}Ru на подложку, обеспечивающий равномерное и экономное нанесение радионуклида.

Известен способ нанесения ^{106}Ru на металлическую поверхность подложки офтальмоаппликатора [8], включающий подготовку раствора соли радионуклида и электрохимическое безтоковое восстановление радионуклида на металлической поверхности подложки офтальмоаппликатора. При этом подложку полностью погружают в раствор соли ^{106}Ru и перемешивают раствор. Рутений-106 восстанавливается как на вогнутой, так и на выпуклой поверхности подложки.

Такой способ имеет следующие недостатки. Во-первых, окном для β -излучения офтальмоаппликатора является его крышка, прилегающая к вогнутой поверхности подложки, и ^{106}Ru целесообразно наносить только на эту поверхность. Нанесение ^{106}Ru на выпуклую поверхность увеличивает его расход, так как подложка значительно экранирует β -излучение. Во-вторых, извлечение ^{106}Ru из раствора его соли составляет всего 50%, остальные 50% остаются в растворе.

Известен также способ нанесения ^{106}Ru на серебро путем внутреннего электролиза [9] с использованием серебряного катода и алюминиевого анода и сульфаминовой кислоты в качестве электролита. Недостатки способа: сложность реализации процесса; большая длительность процесса (около суток); неполное извлечение ^{106}Ru из раствора (не более 80%).

Целью нашей работы явилась разработка процесса нанесения ^{106}Ru на металлическую подложку офтальмоаппликатора, лишенного вышеупомяну-

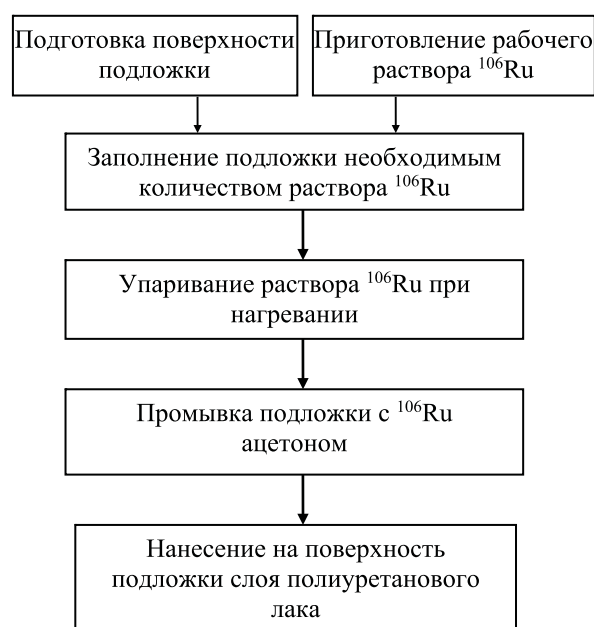


Рис. 3. Блок-схема процесса нанесения ^{106}Ru .

тых недостатков. Нами был предложен способ нанесения ^{106}Ru , состоящий из последовательности операций, представленных на рис. 3.

В работе использовали ^{106}Ru производства НИИАР со следующими характеристиками: химическая форма – хлорид $^{106}\text{Ru}(\text{III}, \text{IV})$ в 8 М HCl , объемная активность 40–50 мКи/мл, удельная активность 285 Ки/г.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка поверхности подложки (как правило медной) включает операции обезжиривания, декапирования и серебрения [10]. Обезжиривание выполняли 6 М NaOH с последующей промывкой проточной горячей, а затем дистиллированной водой. Декапирование проводили в 12 М HCl с по-

Таблица 1. Технические характеристики офтальмоаппликаторов производства ФЭИ с радионуклидами $^{106}\text{Ru} + ^{106}\text{Rh}$

Параметр	Значение
Радионуклиды на подложке	$^{106}\text{Ru} + ^{106}\text{Rh}$
Энергия β -излучения, $^{\text{max}}E_{\beta}$, кэВ	^{106}Ru 39, ^{106}Rh 3540 [7]
Период полураспада радионуклида $T_{1/2}$	^{106}Ru 373.6 сут [7], ^{106}Rh 30 с [6]
МПД, сГр/ч	Не менее 1200
Нанесенная активность ^{106}Ru , Бк	Не менее 2×10^7
Коэффициент вариации распределения ^{106}Ru по рабочей поверхности офтальмоаппликатора	Не более 15

следующей промывкой дистиллированной водой и сушкой ацетоном.

Для серебрения готовили раствор азотнокислого серебра путем растворения 11 г серебра в 500 мл 8 М HNO_3 или 17 г нитрата серебра в 500 мл 0.5 М HNO_3 , а также раствор KI растворением 500 г KI в 500 мл дистиллированной воды. Раствор электролита серебрения получали смешиванием равных объемов растворов AgNO_3 и KI . Серебрение проводили в растворе электролита с серебряным анодом при постоянном токе 5 мА в течение 5 мин.

Рабочий раствор ^{106}Ru готовили путем упаривания с помощью электролампы раствора хлорида ^{106}Ru с активностью от 5 до 15 мКи в пенициллиновом флаконе до мокрых солей. К полученному осадку соли рутения добавляли необходимое количество 95%-ного раствора глицерина для получения раствора ^{106}Ru с объемной активностью 2.0–2.7 мКи/мл. Соль ^{106}Ru растворяли в глицерине при встряхивании на шейкере, предположительно с образованием раствора хлорида $^{106}\text{Ru}(\text{III}, \text{IV})$. После подготовки поверхности подложки и рабочего раствора ^{106}Ru подложку устанавливали горизонтально на подставке, вогнутой (рабочей) поверхностью вверх.

Подложку заполняли необходимым количеством рабочего раствора ^{106}Ru таким образом, чтобы он смачивал всю вогнутую поверхность подложки. Глицерин постепенно упаривали из подложки с помощью электролампы, в то время как ^{106}Ru оставался на поверхности подложки, замещая серебро, которое переходило в раствор, предположительно в виде хлорида серебра. Главное достоинство глицерина – высокая температура кипения (290°C), обеспечивающая достаточно медленное течение процесса испарения и, тем самым, равномерное нанесение ^{106}Ru на поверхность. При быстром испарении растворителя непрореагировавший ^{106}Ru будет скапливаться в нижней части подложки.

По окончании нанесения ^{106}Ru подложку промывали ацетоном и ее поверхность покрывали слоем полиуретанового лака путем распыления толщиной порядка 0.03 мм для защиты слоя рутения от повреждений при обращении с подложкой, особенно в процессе сборки офтальмоаппликатора.

После того, как подложка была подготовлена, проводили сборку офтальмоаппликатора в специальном позиционере. Собранный офтальмоапли-

катор направляли на измерение его радиометрических характеристик, в частности, для определения коэффициента вариации распределения ^{106}Ru по рабочей поверхности офтальмоаппликатора.

Офтальмоаппликатор, радиометрические характеристики которого удовлетворяли техническим требованиям, герметизировали лазерной сваркой. Контроль герметичности офтальмоаппликатора выполняли по ГОСТ Р 50629–93 [11].

Контроль равномерности нанесения ^{106}Ru на подложки офтальмоаппликаторов типа РЗ, Р4, Р5, Р7 осуществляли по схеме, приведенной на рис. 4. Схема контроля для офтальмоаппликаторов типа Р6 (с вырезом) приведена на рис. 5.

В состав установки по измерению характеристик офтальмоаппликаторов входили:

- β -спектрометрический комплекс СКС-07П-5 для определения коэффициента вариации распределения ^{106}Ru по рабочей поверхности офтальмоаппликатора, активности радионуклида в офтальмоаппликаторе и МПД на рабочей поверхности офтальмоаппликатора;
- γ -спектрометрический комплекс на основе процессора импульсных сигналов SBS-55 и полупроводникового германий-литиевого детектора для определения активности радионуклида в офтальмоаппликаторе по сопутствующему γ -излучению;
- механическое устройство, обеспечивающее установку рабочих эталонов и офтальмоаппликаторов на заданном расстоянии от детекторов излучения в диапазоне от 10 до 70 см при определении активности радионуклида в офтальмоаппликаторах и определении средней МПД на рабочей поверхности офтальмоаппликаторов, сканирование рабочей поверхности офтальмоаппликаторов при диаметре осматриваемой области не более 3 см.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Примеры распределения ^{106}Ru по рабочей поверхности офтальмоаппликатора приведены на рис. 4 и 5. Коэффициент вариации распределения ^{106}Ru по рабочей поверхности офтальмоаппликатора, как правило, не превышал 10%. В этом случае степень рассеивания данных считается незначительной [12].

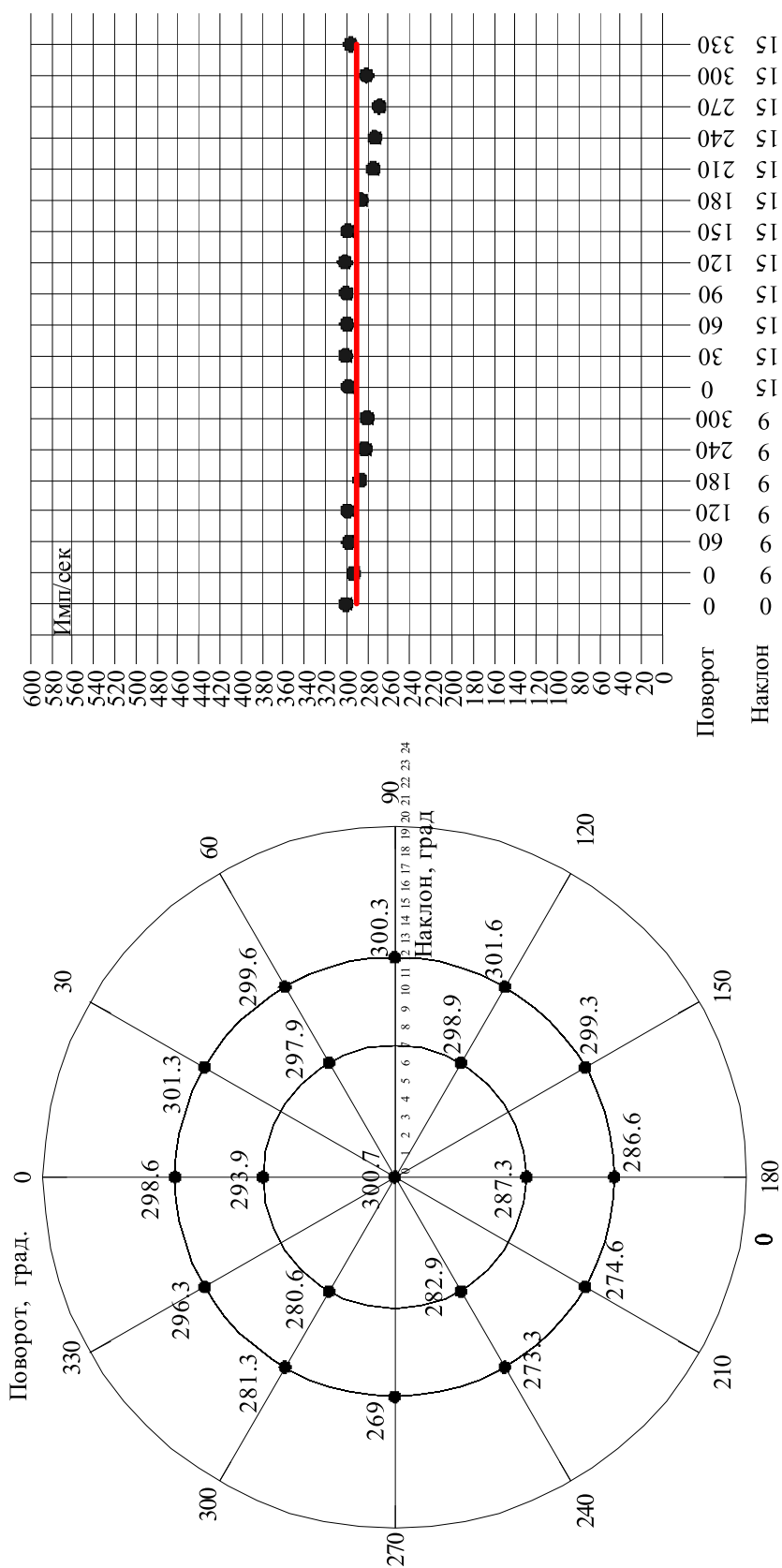


Рис. 4. Схема расположения точек для контроля равномерности распределения ^{106}Ru по рабочей поверхности офтальмоаппликаторов типа Р3, Р4, Р5 и Р7 и результаты измерения коэффициента вариации распределения ^{106}Ru по рабочей поверхности офтальмоаппликатора на примере офтальмоаппликатора Р7. Активность 1.34 мКи (4.85×10^7 Бк), коэффициент вариации 3.7%, МПД 1924 сГр/ч. Относительная среднеквадратическая погрешность 13% (при доверительной вероятности $P = 0.95$).

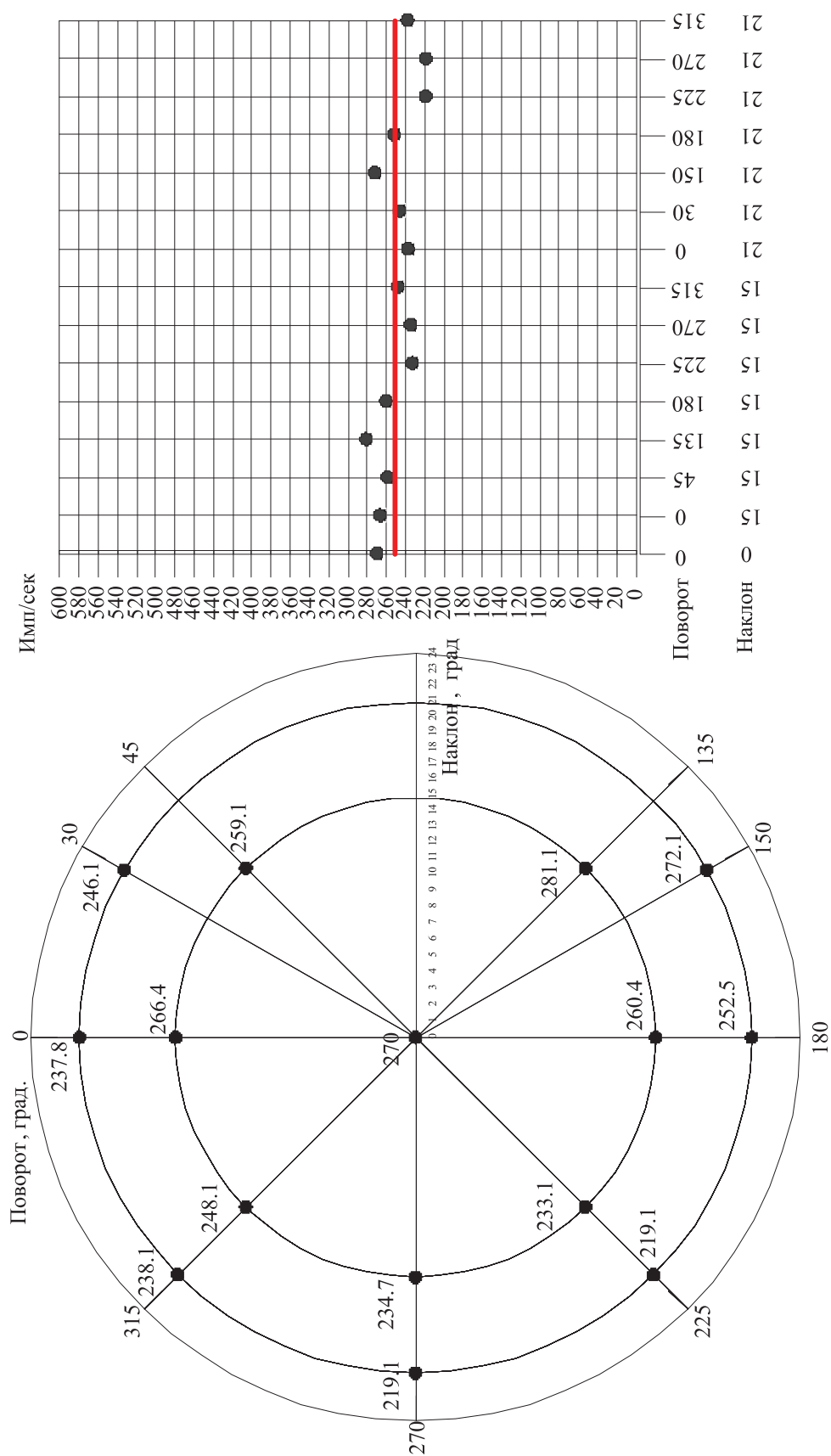


Рис. 5. Схема расположения точек для контроля равномерности распределения ^{106}Ru по рабочей поверхности офтальмоаппликатора типа Р6 (с вырезом). Активность 1.55 мКи ($5.75 \times 10^7 \text{ Бк}$), коэффициент вариации 9.0%, МПД 1987 сГр/ч , МПД 1987 сГр/ч . Относительная среднеквадратическая погрешность 14% (при доверительной вероятности $P = 0.95$).

Таким образом, при изготовлении офтальмоаппликаторов образование прочного и равномерно распределенного по поверхности подложки слоя ^{106}Ru достигается путем подготовки поверхности подложки (серебрение) для обеспечения однородности ее поверхности и использования раствора ^{106}Ru в растворителе с высокой температурой кипения, что позволяет провести восстановление ^{106}Ru на полужеле до начала испарения растворителя. Прочный слой ^{106}Ru на подложке позволяет обеспечить сборку офтальмоаппликатора перед сваркой практически без загрязнений и обеспечивает сохранение характеристик офтальмоаппликатора в процессе эксплуатации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Офтальмоонкология: руководство для врачей / Под ред. А.Ф. Бровкиной. М.: Медицина, 2002. 424 с.
- Балаклея И.И., Борисов Е.Д., Монахов К.С., Сытин В.П., Теплов Ф.П. А.с. СССР № 571143 // Б.И. 1980. № 3.
- Hill J., Sealy R., Shackleton D., Stannard C., Korrubel J., Hering E., Loxton C // Br. J. Ophthalmol. 1992. Vol. 76, N 1. P. 91–94.
- Kaulich T., Zurheide J., Haug T., Nusslin F., Bamberg M. // Radiother. Oncol. 2005. Vol. 76, N 1. P. 86–92.
- Нерозин Н.А., Шаповалов В.В., Подсобляев Д.А., Ермолов Н.А. Пат. RU 2475875 // Б.И. 2013. № 5.
- Нерозин Н.А., Хамьянов С.В., Шаповалов В.В., Тимохович В.П., Ермолов Н.А. Патент RU 2467818 // Б.И. 2012. № 33.
- National Nuclear Data Center (NNDC) in Brookhaven National Laboratory [Электронный ресурс]: NuDat (Nuclear structure & decay Data). URL: <http://www.nndc.bnl.gov/nudat2> (дата обращения 26.02 2021).
- Раздвокина С.П., Громов В.В. // Материаловедение. 2001. № 4. С. 52–54.
- Mielcarski M., Puchalska I. // Nukleonika. 2002. Vol. 47, N 2. P. 83–86.
- Буркат Г.К. Серебрение, золочение, палладирование, и родирование. Л.: Машиностроение, 1984. 86 с.
- ГОСТ Р 50629-93. Радиоактивное вещество особого вида. Общие технические требования и методы испытаний.
- <https://goszakupkirf.ru/poleznye-stati/219-koeffitsient-variatsii>.