

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

B-23

12 - 12188

1850/4-79

Л.Вашарош, Ю.В.Норсеев, В.А.Халкин

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
АСТАТАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

1. Индексы удерживания ароматических
соединений астата

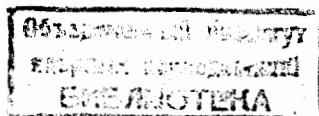
12 - 12188

Л.Вашарош, Ю.В.Норсеев, В.А.Халкин

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
АСТАТАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

1. Индексы удерживания ароматических
соединений астата

*Направлено на II Собрание по методам радиоанализа.
Дрезден, ГДР.*



Газохроматографическое определение физико-химических свойств астатароматических соединений. I. Индексы удерживания ароматических соединений астата

Изучено газохроматографическое поведение ароматических соединений астата: аstatбензола, изомеров аstatтолуола, фторбензола и хлорбензола - на различных по полярности стационарных фазах, при различных температурах колонки. Найдены индексы удерживания этих соединений на сквалане, апиезоне L, игепале Co-880 и ПЭГ-1400.

Проведены расчеты по предсказанию индексов удерживания ароматических соединений астата и показано, что существует определенная связь между индексами удерживания этих соединений и физико-химическими свойствами астата.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1979

Gaschromatographic Determination of Physico-Chemical Properties of Astatine Aromatic Compounds. I. Retention Indices

Behaviour of astatine aromatic compounds: astatobenzene, isomers of astatotoluene, fluorobenzene and chlorobenzene was studied by gaschromatography on different polar stationary phases and at different temperatures. Retention indices of these compounds in squalane, Apiezon L, Igepal Co-880 and Carbowax (Polyethylene-glycol-1500) have been found. Some calculations were performed to predict retention indices of astatine aromatic compounds. It is shown that a definite relation exists between them and physico-chemical properties of astatine.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Problems, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1979

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы достигнут значительный прогресс в синтезе, идентификации и изучении свойств органических соединений астата. Несмотря на наличие металлического характера свойств астата, он образует довольно прочную ковалентную связь C-At. Синтез и изучение астаторганических соединений кроме самостоятельного значения дают дополнительные сведения о тенденции изменения химических свойств в группе галогенов, а также смогут способствовать развитию методов получения радиофармацевтических препаратов астата. Ввиду того, что аstat не имеет стабильных и долгоживущих изотопов и получается в ультрамикрочимических количествах, синтез его органических соединений часто невозможно проводить классическими методами. Органические соединения астата получают при стабилизации его в процессе ядерного превращения^{1-5/} или через межгалогенный обмен^{6-8/}. Разработанный в нашей лаборатории метод межгалогенного обмена в запаянных ампулах^{6/} позволяет быстро и с высоким выходом получать астаторганические соединения даже из малоустойчивых на воздухе нодпроизводных.

Газожидкостная хроматография является наиболее эффективным методом разделения и идентификации летучих органических соединений астата. В последнее время были найдены мягкие /низкотемпературные/ условия разделения большого числа алифатических и ароматических соединений астата^{4,9-11/}. Кроме своего прямого назначения газожидкостная хроматография как аналитический метод успешно применяется для определения физико-химических характеристик летучих соединений^{12,13/}.

Газохроматографическое удерживание соединения представляет собой функцию коэффициента распределения сорбата между неподвижной фазой и газом-носителем и определяется силами межмолекулярного взаимодействия анализируемого вещества с неподвижной фазой. Эти силы зависят от ряда физико-химических параметров взаимодействующих веществ.

Из-за предельно низкой концентрации астата газожидкостная хроматография является практически единственным методом изучения физико-химических свойств его летучих органических соединений. Тем более, что соединения в макро- и ультрамикроколичествах распределяются между неподвижной фазой и газом-носителем идентично. Физико-химические характеристики органических соединений астата определяют по зависимости свойств аналогичных галогенпроизводных от их величины удерживания с последующей экстраполяцией этого параметра на физико-химическое свойство астаторганического соединения^{4,6,9/}

Для выражения величины удерживания наиболее удобным является индекс удерживания, предложенный автором^{12/}. Ввиду простоты экспериментального определения, хорошей воспроизводимости, относительно малой чувствительности к изменению внешних параметров индексы удерживания широко используются при идентификации органических веществ.

В ряде работ дают термодинамическую интерпретацию индексов удерживания и определяют парциальные мольные энтропии, энтальпии, свободные энергии сорбции, парциальные давления пара сорбента при температуре колонки и т.д.^{13,14/}. Индекс удерживания становится одной из важных характеристик органического соединения.

В настоящей работе было изучено газохроматографическое поведение ароматических соединений астата на различных по полярности стационарных фазах. Были впервые синтезированы изомеры аstatтолуола и определены их индексы удерживания на сквалане, апиезоне-Л, игепале Со -880 и ПЭГ-1500.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные значения индексов удерживания соединений C_6H_5X / $X=H, F, Cl, Br, I$ и At / на неподвижных жидких фазах приведены в табл. 1. /Условия

Таблица 1

Индексы удерживания C_6H_5X / $X=H, F, Cl, Br, I$ и At / на различных неподвижных фазах при $T_c = 160^\circ C$

C_6H_5X	Сквалан		Угон 50-ИВ-2000		ПЭГ-1500		Температурный интервал $^\circ C$
	I	$\partial I / 10^\circ$	I	$\partial I / 10^\circ$	I	$\partial I / 10^\circ$	
H	663	2,2	866	3,5	1055	3,9	80 - 150
F	656	1,2	891	4,5	1089	3,0	80 - 150
Cl	846	2,9	1110	6,0	1357	8,1	100 - 160
Br	942 ^ж	4,2	1225	7,5	1501	9,9	110 - 180
I	1059 ^ж	5,8	1365	8,5	1674	9,3	130 - 180
At	1163 ^ж	7,2	1568	9,0	1873	9,2	140 - 180

^ж T_c максимально $160^\circ C$

синтеза и метод определения индексов удерживания ароматических соединений астата подробно описаны в работе^{17/}. Величина $\partial I / 10^\circ$ обозначает прирост индексов на данной стационарной жидкости при изменении температуры колонки на $10^\circ C$. В таблице также указан интервал, в котором проводилось определение индексов удерживания. Результаты наших измерений хорошо согласуются с содержащимися в литературе данными индексов удерживания бензола и C_6H_5X ($X = F, Cl, Br, I$)^{15,16/}.

Индексы удерживания изомеров галогенпроизводных толуола, фторбензола и хлорбензола, определенные на различных неподвижных фазах, представлены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Индексы удерживания О-, М- и П- $C_6H_4XCH_3$ / X = H, F, Cl, Br, I и At / на различных неподвижных фазах при $T_c = 160^\circ C$

$C_6H_4XCH_3$		Неподвижная фаза			
X	Изомеры	Сквалан	Апизон-Л	Игепал Со - 880	ПЭГ-1500
H	-	770	805	I027	II60
F	орто-	775	797	I057	II9I
	мета-	774	796	I064	I20I
	пара-	775	796	I068	I206
Cl	орто-	964	I005	I285	I453
	мета-	968	I007	I294	I467
	пара-	969	I007	I298	I468
Br	орто-	I055	II04	I408	I595
	мета-	I060	II07	I420	I609
	пара-	I060	II08	I425	I6II
I	орто-	II69	I229	I566	I770
	мета-	II73	I23I	I573	I778
	пара-	II73	I232	I575	I778
At	орто-	I274	I346	I736	I967
	мета-	I278	I345	I742	I972
	пара-	I278	I347	I744	I975

Предсказание индексов удерживания аstatбензола на неполярных неподвижных фазах. Индексы удерживания производных бензола (C_6H_5X) по предложению авторов работы^{/17/} можно рассматривать как сумму индексов бензольного ядра ($I_{C_6H_6}$) и функциональной группы (δI_x). По такой аддитивной схеме индекс функциональной группы на неподвижной фазе Φ при температуре колонки T_c определяется разностью

$$\delta I_x^\Phi(T_c) = I_{C_6H_5X}^\Phi(T_c) - I_{C_6H_6}^\Phi(T_c) \quad /1/$$

В работах^{/17,18/} рассчитаны индексы функциональных

Таблица 3

Индексы удерживания изомеров C_6H_4FX и C_6H_4ClX / X = F, Cl, Br, I и At / на сквалане и ПЭГ-1500 при $T_c = 160^\circ C$.

X	Изомеры	C_6H_4FX				C_6H_4ClX	
		сквалан		ПЭГ-1500		ПЭГ-1500	
		I	$\partial I/10^\circ$	I	$\partial I/10^\circ$	I	$\partial I/10^\circ$
F	орто-	670	I,3	II24	3,8		
	мета-	640	0,8	I054	3,5		
	пара-	652	I,0	II06	2,8		
Cl	орто-	857	2,5	I382	8,0	I636	I0,5
	мета-	83I	2,3	I30I	6,5	I555	9,3
	пара-	836	2,0	I344	6,7	I58I	I0,5
Br	орто-	95I	4,5	I530	I0,0	I78I	I2,0
	мета-	923	3,3	I445	8,3	I699	II,0
	пара-	928	3,3	I483	8,2	I722	II,8
I	орто-	I063	5,3	I722	I2,8	I965	I4,3
	мета-	I042	5,0	I635	I0,8	I883	I3,8
	пара-	I043	4,8	I660	II,2	I899	I4,5
At	орто-	II78	6,5	I968	I5,7	-	-
	мета-	II55	6,0	I870	I4,4	-	-
	пара-	II56	5,5	I879	I4,4	-	-

групп для многих однозамещенных бензола, в том числе и галогенбензолов на неполярных неподвижных фазах.

По теории газожидкостной хроматографии каждый структурный элемент вносит свой вклад в энергию межмолекулярного взаимодействия с неподвижной фазой^{/19-21/}. Для неполярных стационарных жидкостей эта энергия определяется главным образом дисперсионными силами. Энергия дисперсионного взаимодействия функциональной группы (δE_x) с неподвижной фазой подчиняется зависимости^{/14,22/}

$$\delta E_x = C \frac{\alpha x}{(r_0 + r_x)^3} \quad /2/$$

где C - постоянная для данной неподвижной фазы; α_x - поляризуемость функциональной группы, r_0 - средний ван-дер-ваальсов радиус функциональной группы неподвижной фазы; r_x - ван-дер-ваальсов радиус функциональной группы сорбата. Соотношение $\alpha_x / (r_0 + r_x)^3 = D_x$ в уравнении /2/ авторы /14/ назвали дисперсионностью функциональных групп. По величине D_x можно судить о значении индексов функциональных групп (δI_x) на неполярных неподвижных фазах. Мы нашли, что δI_x галогенов на сквалане и апиэзоне-L линейно зависят от значений D_x :

$$\delta I_x^\Phi(T_c) = A^\Phi(T_c) \cdot D_x + B^\Phi(T_c). \quad /3/$$

На рис. 1 представлена зависимость /3/. Для построе-

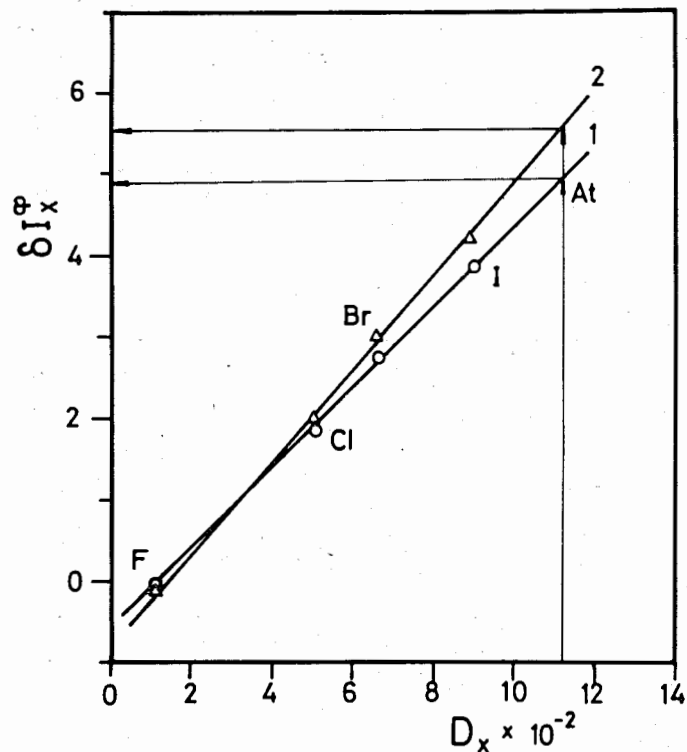


Рис.1. Зависимость индексов галогидных заместителей от дисперсионности функциональных групп галогенбензолов / $T_c = 130^\circ\text{C}$ / 1 - сквалан, 2 - апиэзон-L.

ния этой зависимости экспериментальные значения δI_x мы взяли из работы /17/. Поляризуемость функциональных групп (α_x) рассчитали по табличным значениям атомных рефракций /23/, а средние ван-дер-ваальсовы радиусы галогенов использовали из /24/. Ван-дер-ваальсов радиус метиленовых групп, которые определяют взаимодействие сорбата в случае неполярных стационарных фаз /сквалан, апиэзон-L/, равен $r_0 = 1,8 \text{ \AA}$ /14,22/. Коэффициенты линейного уравнения /3/, определенные методом наименьших квадратов, для неподвижных фаз сквалан и апиэзон-L представлены в табл. 4. Здесь же приведены температурные приросты этих коэффициентов - $\partial A / 10^\circ$ и $\partial B / 10^\circ$, отвечающие увеличению температуры колонки на 10°C .

Таблица 4

Коэффициенты линейного уравнения /3/ для $T_c = 160^\circ$

Неподвижная фаза	A	$\partial A / 10^\circ$	B	$\partial B / 10^\circ$
Сквалан	5279	53	-77	-1,7
Апиэзон-L	5811	65	-82	-1,7

Для предсказания индексов удерживания астатбензола на неполярных стационарных фазах мы рассчитали δI_{At}^Φ по уравнению /3/. Величину D_{At} определили, используя для нахождения $\alpha_{At} = 7,65 \text{ см}^3$ значение атомной рефракции астата $R_{At} = 19,3 \text{ см}^3 / 25 /$, а ван-дер-ваальсов радиус астата - $r_{At} = 2,32 \text{ \AA}$ нашли путем экстраполяции из зависимости этих радиусов для галогенов от их ковалентных радиусов, приняв $r_{ков. At} = 1,46 \text{ \AA} / 26 /$.

В табл. 5 приведены рассчитанные и экспериментальные величины индексов удерживания астатбензола на сквалане и апиэзоне-L для трех температур колонки /значения со звездочкой/. Малые значения в величине отклонения Δ показывают хорошее совпадение полученных в экспериментах и предсказанных индексов удерживания астатбензола на неполярных стационарных фазах.

Для предсказания индексов удерживания аstatбензола на полярных неподвижных фазах можно использовать известное соотношение, связывающее величины удерживания галоидных производных бензола и стандартного вещества на различных неподвижных фазах^{/14,18/}. На рис. 2 представлена зависимость

$$I_{C_6H_5X}^{\Phi} = p_x \cdot I_{C_6H_6}^{\Phi} + q_x \quad /4/$$

при использовании в качестве стандартного вещества

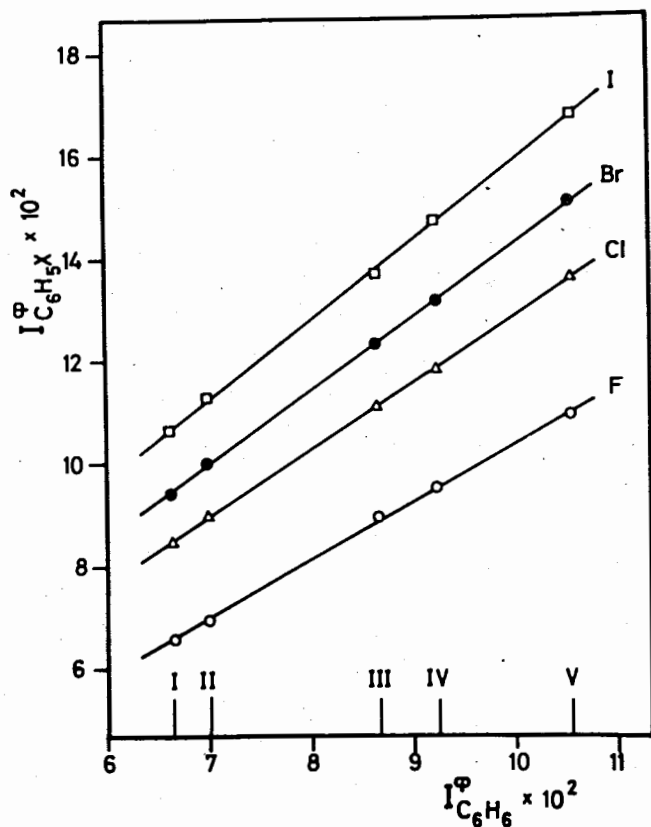


Рис.2. Зависимость индексов удерживания галогенбензолов от индексов удерживания бензола на различных неподвижных фазах. 1 - сквалан; 2 - апиезон-Л; 3 - укон 50-НВ-2000; 4 - игепал Со-880; 5 - ПЭГ-1500.

бензола. Индексы удерживания бензола и его производных были определены на пяти неподвижных фазах с различной полярностью. Угол наклона прямых P_{At} характеризует полярность исследуемых соединений по отношению к стандартному веществу. Мы нашли, что для галоидных производных бензола величина P_x прямо пропорциональна поляризуемости атомов галогенов - α_x /рис. 3/. По найденной выше поляризуемости астата $\alpha_{At} = 7,65 \text{ см}^3$ можно определить полярность аstatбензола (p_{At}) и затем, используя предсказанное значение его индекса удерживания на сквалане, по уравнению /4/ рассчитать величины

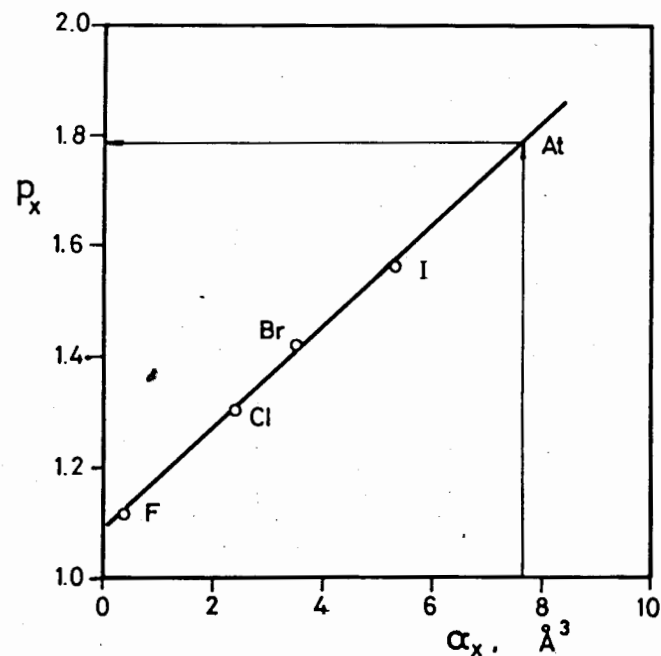


Рис.3. Зависимость полярности групп галогенов от их атомной поляризуемости.

индексов удерживания аstatбензола на любой из использованных нами неподвижной фазе /табл. 5/. Величины, приводимые в этой таблице, указывают на хорошее совпадение /разница не более 2%/ экспериментальных и рас-

Таблица 5

Индексы удерживания астатбензола на различных неподвижных фазах

Неподвижная фаза	T _c °C	I _{C₆H₅At} ^Ф			
		эксп.	расч. уравн. (4)	Δ	расч. уравн. (5)
Сквалан P = 0	140	1149	1151*	+2	
	150	1156	1157*	+1	-
	160	1163	1163*	0	-
Апиезон-L P = 166	140	1222	1210 1241*	-12 +19	
	150	1232	1220 1251*	-12 +19	-
	160	1242	1228 1260*	-14 +18	-
Укон 50-НВ-2000 P = 1582	140	1550	1554	+4	1548
	150	1559	1556	-3	1557
	160	1568	1562	-6	1566
Игепал Со -880 P = 1939	140	1618	1600	-18	
	150	1631	1610	-21	-
	160	1645	1620	-25	-
ПЭГ-150 P = 2770	140	1854	1829	-25	
	150	1863	1840	-23	-
	160	1873	1852	-21	-

* Величины I_{C₆H₅At}^Ф получены по уравнению /3/

считанных по этому методу индексов удерживания астатбензола.

Индексы удерживания на колонках любой полярности I_x^Ф можно рассчитать также по уравнению, предложенному в работе /18/:

$$I_x^{\Phi} = I_x^{\text{СКВ.}} + S_x \cdot P. \quad /5/$$

В этой зависимости первый член I_x^{СКВ.} - индекс удерживания вещества на сквалане, имеющем нулевую полярность /P=0/; P - полярность неподвижной фазы по шкале Мак-

Рейнольдса /27/; S_x - характеризует полярное взаимодействие сорбата с неподвижной фазой. Для расчета индекса удерживания вещества на стационарной фазе любой полярности необходимо экспериментально найти его индекс удерживания на сквалане I_x^{СКВ.} и угол наклона S_x.

По индексам удерживания астатбензола на трех стационарных фазах /сквалан, игепал, и ПЭГ-1500/ при трех температурах колонки мы определили S_{At}, который при T_c=160° имеет значение 0,255. Температурный прирост ∂S_{At}/10° = 1,34 · 10⁻³. Величины индексов удерживания астатбензола на неподвижной фазе укон 50-НВ-2000 /P=1582/ для трех температур, рассчитанные по уравнению /5/, хорошо совпадают с экспериментально определенными величинами /табл. 5/.

Аналогичный расчет можно провести для определения индексов удерживания изомеров галоидных производных астатбензола, приняв в этом случае за стандарт соответствующее моногалоидное производное бензола.

Расчеты по предсказанию индексов удерживания ароматических соединений астата показывают, что существует определенная связь между индексами удерживания этих соединений и физико-химическими свойствами астата.

Авторы благодарят К.Берен и Р.Шиллера за полезную дискуссию, Р.Драйера за помощь при выделении астата и А.М.Акимову за техническую помощь в проведении экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Samson G., Aten A.H. H.W., Jr. *Radiochim. Acta*, 1969, 12, p. 55.
2. Кузин В.И. и др. *Радиохимия*. 1970, 12, с. 414.
3. Samson G., Aten A.H.W. Jr., *Radiochim. Acta*, 1970, 13, p. 220.
3. Gesheva M., Kolachkovski A., Norseyev Yu.V., *J.Chromatog.*, 1971, 60, p. 414.
5. Кузин В.И. и др. *Химия высоких энергий*. 1972, 6, с. 181.
6. Vasaros L. et al. *Magy.Kem.Foly.*, 1974, 80, p. 487.
7. Vasaros L. et al. *Radiochem. Radioanal.Letters*, 1976, 27, p. 329.

8. Колачковски А., Халкин В.А. ОИЯИ, 12-9473, Дубна, 1976.
9. Samson G. *Organic Compounds of Astatine*, Thesis, Drukkerij, JOKO, Amsterdam, 1971.
10. Meyer G.-J., Rossler K., Stocklin G., *Radiochem. Radioanal. Letters*, 1975, 21, p. 247.
11. Knust E.J., Schuller M., *J.Chromatog.*, 1975, 114, p. 207.
12. Kovats E. *Helv. Chim. Acta*, 1958, 41, p. 1915.
13. Головня Р.В., Арсеньев Ю.Н. *Успехи химии*. 1973, 42, с. 2221.
14. Киселев А.В. и др. *Физико-химическое применение газовой хроматографии*. Изд. "Химия", М., 1973.
15. Haken J.K., *J.Chromatog. Sci.*, 1973, 11, p. 144.
16. Ettore L.S. *Anal.Chem.*, 1964, 36, p. 31A.
17. Cook L.E., Rauschel F.M. *J.Chromatog.*, 1972, 65, p. 556.
18. West S.D., Hall R.C. *J.Chromatog. Sci.*, 1975, 13, p. 5.
19. Weherli A., Kovats E. *Helv. Chim. Acta*, 1959, 42, p. 2709.
20. Rohrschneider L. *J. Chromatog.*, 1966, 22, p. 6.
21. Яншин Я.И. *Физико-химические основы хроматографического разделения*. Изд. "Химия", М., 1976, с. 28.
22. Sakharov V.M., *J. Chromotag.*, 1972, 65, p. 103.
23. Ингольд К. *Теоретические основы органической химии*. Изд. "Мир", М., 1973, с. 127.
24. Волькенштейн Н.В. *Строение и физические свойства молекул*. Изд. АН СССР, М.-Л., 1955, с. 129.
25. Агафонов И.Л. *Ж.Н.Х.*, 1959, с. 1270.
26. Ожигов Е.П. *ЖОХ*, 1964, 34, с. 3519.
27. McReynolds W.O., *J. Chromatog. Sci.*, 1970, 8, p.685.

Рукопись поступила в издательский отдел
16 января 1979 года.