

Объединенный
институт
ядерных
исследований
Дубна

6-84-756

Ю.В.Норсеев, Д.Д.Нян, В.А.Халкин, Н.К.Хуан,
Л.Вашарош

КОНКУРЕНЦИЯ ПРИ АСТАТИРОВАНИИ
ЭКВИМОЛЯРНЫХ СМЕСЕЙ БЕНЗОЛА
И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Направлено в "J. Radioanal. Nucl.
Chem., Letters"

1984

Известно, что на реакционную способность при электрофильном ароматическом замещении оказывают большое влияние заместители, присутствующие в бензольном кольце. Реакция электрофильного ароматического галогенирования хорошо изучена для брома и йода. Для более тяжелого галогена - астата эта реакция впервые была использована совсем недавно. Методом электрофильного замещения было проведено астатирование биологических молекул^{/1,2/}. Реакция проходила в щелочной среде в присутствии перекиси водорода как окислителя астата до электрофильного агента. Вероятно, ввиду сложности строения используемых молекул, авторы не смогли описать не только механизм их астатирования, но и указать место вхождения астата.

В работах^{/3,4/} нами показано, что астат в кислой среде эффективно астатирует бензол и его галогенпроизводные. Было сделано предположение о том, что в изучаемую реакцию астат вступает в виде однозаряженного положительного иона-астатиния (At^+), реакция носит электрофильный характер. Дополнительную информацию о механизме данной реакции, нам кажется, можно получить при исследовании влияния заместителей в бензольном кольце на скорость реакции. Это влияние есть результат процесса перемещения заместителями электронной плотности в бензольном ядре в переходном состоянии. Его обычно представляют в виде корреляции констант скорости или равновесия реакции с участием бензола и его производных с константами заместителей Гаммета-Пальма^{/5,6/}. Корреляционный метод с успехом применяют для изучения механизма реакции^{/7,8/}.

В данной работе приведены результаты исследования реакции астатирования эквимольных смесей бензола и его производных в кислой гомогенной среде. Для сравнения такое же исследование было проделано с йодом-131 /без носителя/.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы следующие ароматические соединения: бензол квалификации х.ч. /для хроматографии/, галогенпроизводные бензола /фторбензол, хлорбензол, бромбензол и йодбензол/ - х.ч. фирмы "Мерк" и фенол. Последний очищали двукратной сублимацией.

Препарат астата получен по методике, описанной в^{/9/}. Астат перегоняли с серебряной фольги в ампулу, содержащую 10 мкл раствора 1,5 N хлорной кислоты. Кислый раствор упаривали на

водяной бане почти досуха, радиоактивный остаток потом растворяли в ледяной уксусной кислоте /ч.д.а./.

Препарат $Na^{131}I$ окисляли раствором 10^{-3} M $K_2Cr_2O_7$ в 1,5 N $HClO_4$. Водный раствор йода упаривали почти досуха и остаток растворяли в ледяной уксусной кислоте. К 100 мкл эквимольной смеси бензола и его производных C_6H_5X / $X = OH, F, Cl, Br, I$ / добавляли 3-4 мкл раствора астата /йода/ в уксусной кислоте. Реакция астатирования /йодирования/ проводилась в закрытых ампулах при $190^\circ C$ в течение 30 мин.

Анализ индивидуальных органических веществ, содержащих астат /йод/, проводили газохроматографически с использованием стеклянных колонок, заполненных хромосорбом W/AW-DWCS, содержащим 6% бентона и 20% SF-98^{/10/}. Изомеры астатфенола анализировали методом жидкостной хроматографии под давлением на колонке, заполненной силикагелем Si-60^{/11/}.

Результаты, приведенные на рисунке и в таблицах, представляют собой среднеарифметические величины со среднеквадратичными отклонениями, полученные при трех или более параллельных экспериментах с одной и той же смесью, из которой отбиралось не менее трех проб на анализ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

При проведении реакции электрофильного астатирования /йодирования/ в эквимольных смесях бензола и его производных уравнение Гаммета-Пальма приобретает следующий вид:

$$\lg \frac{R_x}{R_0} = \rho \sigma^\circ,$$

где R_0 - выход астатбензола /йодбензола/, R_x - выход мета-, орто- или параизомеров, астатированных /йодированных/ производных бензола, ρ - реакционный параметр, σ° - константы заместителей Гаммета-Пальма, учитывающие только эффекты заместителей X в бензольном кольце. Физический смысл реакционного параметра и констант-заместителей σ° подробно описан в литературе^{/5,6/}.

На рисунке представлена зависимость логарифма относительных выходов $\lg(R_x/R_0)$ от констант-заместителей (σ°). Значения σ° взяты из справочной литературы^{/12/}. Видно, что экспериментальные точки ложатся вблизи прямых. Коэффициенты корреляции для реакции астатирования 0,90, а для реакции йодирования - 0,93.

Хорошая корреляция с σ° -константами указывает на то, что заместители OH, F, Cl проявляют, главным образом, индукционный эффект^{/5,7/}.

Как и следовало ожидать, в заметных количествах образуются изомеры только астатфтор- и астатхлорбензола. Для бром- и йодбензола выходы этих продуктов были настолько малы, что их не удалось обнаружить /табл.1/.

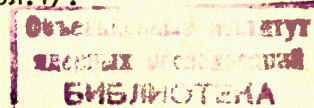
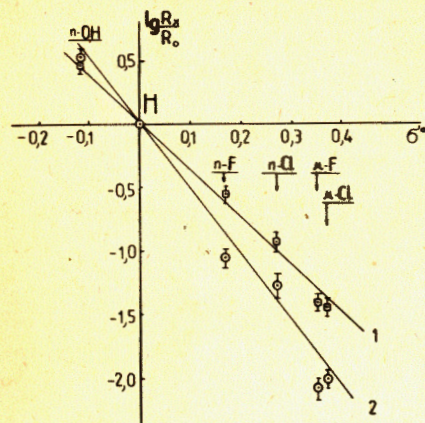


Таблица 1

Выход $C_6H_5At(I)$ и $At(I)C_6H_4X$ в реакциях астатирования и йодирования эквимольных смесей C_6H_6 и C_6H_5X /время реакций 30 мин./

X	Выход(%)				
	В реакции астатирования				
	C_6H_5At	$o-AtC_6H_4X$	$m-AtC_6H_4X$	$p-AtC_6H_4X$	
OH	14,0 \pm 1,3	16,3 \pm 1,8	-	48,0 \pm 2,1	
F	64,9 \pm 3,0	2,3 \pm 0,9	0,5 \pm 0,2	6,5 \pm 1,3	
Cl	66,5 \pm 2,1	1,9 \pm 0,7	0,6 \pm 0,3	4,3 \pm 0,5	
Br	73,3 \pm 3,5	-	-	-	
I	70,0 \pm 2,6	-	-	-	
X	В реакции йодирования				
	OH	12,5 \pm 2,3	16,6 \pm 2,8	-	38,9 \pm 2,6
	F	46,3 \pm 2,0	1,7 \pm 0,3	0,3 \pm 0,1	13,2 \pm 1,1
	Cl	49,1 \pm 3,0	1,2 \pm 0,6	0,6 \pm 0,2	6,3 \pm 1,2
	Br	58,5 \pm 4,3	-	-	-
	I	63,2 \pm 3,1	-	-	-

Отсутствие положительного эффекта при астатировании /йодировании/ бром- и йодбензола объясняется мезомерным эффектом, который, как известно, возрастает в ряду галогенбензолов от фторбензола к йодбензолу. Суть эффекта заключается в появлении



Зависимость логарифма относительных выходов йод - /1/ и астат - /2/ замещенных бензолов от σ^0 -констант заместителей.

положительного заряда в орто- и параположениях, что препятствует атаке электрофила, именно поэтому реакционная способность в электрофильном ароматическом замещении в ряду галогенбензолов падает с ростом атомного номера галогена.

Электрофильный характер реакции нашел подтверждение в распределении астата /йода/ среди изомерных продуктов /табл.2/. Наблюдается преобладающее образование орто- и параизомеров. Известно, что электронно-донорные заместители /OH и галогены/ являются сильными орто- и параориентантами в реакциях электрофильного ароматического замещения.

Таблица 2

Изомерное распределение в реакциях астатирования и йодирования замещенных бензола

соединение	Изомерное распределение (орто- + мета- + пара- = 100%)		
	Для реакции астатирования		
	орто-	мета-	пара-
AtC_6H_4OH	25 \pm 2	-	75 \pm 2,0
AtC_6H_4F	25 \pm 3	5 \pm 1	70 \pm 2,0
AtC_6H_4Cl	28 \pm 2	8 \pm 2	64 \pm 2,0
	Для реакции йодирования		
$I C_6H_4OH$	30 \pm 1	-	70 \pm 1
$I C_6H_4F$	11 \pm 2	2 \pm 1	87 \pm 2
$I C_6H_4Cl$	15 \pm 1	7 \pm 2	78 \pm 2

Значение реакционного параметра ρ , найденное из изучаемой зависимости $\lg(R_x/R_0)$ от σ /см. рисунок/, оказалось равным -3,4 и -2,8 для реакции астатирования и йодирования соответственно.

Отрицательная величина ρ согласуется с характером реакции электрофильного замещения. Как известно, в реакциях электрофильного ароматического замещения на реакционном центре в переходном состоянии / σ^- -комплекс/ появляется частичный положительный заряд. Это приводит к тому, что заместители электронно-донорного типа будут благоприятствовать процессу замещения. Реакционный параметр ρ должен иметь в этом случае отрицательное значение.

Исходя из полученных нами абсолютных величин реакционных параметров ρ , для аста и йода можно сделать вывод о том, что в реакции электрофильного ароматического астатирования в момент образования промежуточного σ^- -комплекса происходит большее изменение заряда на реакционном центре, чем в реакции йодирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Neirinckx R.D., Myburgh J.A., Smit J.A. Proc. IAEA Conf. Radiopharmaceuticals and Labelled Compound. IAEA, Vienna, 1973, vol.2, p.180.
2. Vaughban A.T.M., Fremlin J.H. Int.J.Appl. Radiation and Isotopes, 1977, 28, p.595.
3. Вашарош Л., Норсеев Ю.В., Халкин В.А. ДАН СССР, 1982, 266, с.120.
4. Vasaros L. et al. Radiochem.Radioanal.Lett., 1982, 54, p.239.
5. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. "Химия", Л., 1967.
6. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. "Химия", Л., 1979, с.80.
7. Игольд К. Теоретические основы органической химии. "Мир", М., 1973, с.246.
8. Вашарош Л. и др. ОИЯИ, P12-81-643, Дубна, 1981.
9. Doberenz V. et al. Radiochem.Radioanal.Lett., 1982, 52, p.119.
10. Вашарош Л. и др. ОИЯИ, P6-81-16, Дубна, 1981.
11. Vasaros L. et al. Radiochim.Acta, 1979, 26, p.171.
12. Taft R.W. J.Phys.Chem., 1960, 64, p.1805.

Рукопись поступила в издательский отдел
26 ноября 1984 года.

Норсеев Ю.В. и др.
Конкуренция при астатировании
эквимольярных смесей бензола
и его производных

6-84-756

Проведены исследования реакции электрофильного ароматического астатирования эквимольярных смесей бензола и его производных в кислой гомогенной среде. На основании уравнения Гаммета дана количественная оценка влияния свойств заместителей на выход продуктов реакции.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1984

Перевод М.И.Потапова

Norseev Yu.N. et al.

6-84-756