



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

4612 / 2-80

22/9-80

P12-80-439

Л.Вашарош, Ю.В.Норсеев, В.А.Халкин

ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ ВОДОРОДА
АСТАТОМ
В БЕНЗОЛЕ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Направлено в "ДАН СССР". Раздел "Химия"

1980

Вашарош Л., Норсеев Ю.В., Халкин В.А. P12-80-439

Электрофильное замещение водорода астатом
в бензоле и его производных

Изучена реакция электрофильного замещения водорода астатом в ароматических соединениях. Показано, что в кислой среде, содержащей бихромат, находящийся в форме одновалентного катиона астат способен замещать водород в бензоле и его производных. Астатирующим агентом в этой реакции является ион аstatиния At^+ . Кинетика и механизм ароматического астатирования подчиняются общим закономерностям электрофильного замещения водорода одновалентными катионами галогенов.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1980

Vasáros L., Norsejev Yu. V., Khalkin V. A. P12-80-439

Electrophilic Hydrogen Substitution Reaction
of Astatine with Benzene and Substituted Benzenes

The electrophilic hydrogen substitution reaction of

Одной из важных характеристик галогенов является их способность вступать в реакции электрофильного замещения водорода в ароматических соединениях, в которых галогенирующий агент в виде одновалентного катиона атакует бензольное ядро. Кинетика и механизм этих реакций тщательно исследованы для хлора, брома с бензолом и его производными^{/1/}. Показано, что выход и соотношение изомерных продуктов замещения в значительной степени зависят как от атакующего галогена, так и от рода заместителя в бензольном ядре^{/1-3/}. В частности, было установлено, что реакционная способность в группе галогенов падает с возрастанием атомного номера^{/1/}. С этой точки зрения было бы интересно изучить возможность осуществления реакций электрофильного замещения водорода последним элементом группы галогенов - астатом. Известно, что данный элемент может существовать в кислой среде в присутствии окислителя - бихромат-иона в форме одновалентного катиона^{/4/}.

Изучение реакции электрофильного ароматического замещения астатом, кроме своего теоретического значения для понимания механизма реакции, имеет и практический интерес. В случае осуществления этой реакции появится новый путь синтеза органических соединений астата.

Настоящая работа проведена с целью выяснения вопроса, сможет ли астат выступать в качестве электрофильного агента в реакции замещения водорода в ароматических соединениях?

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. Бензол /ч.д.а./ дополнительно очищали, используя двухкратную дистилляцию. Аналогичной очистке подвергали уксусную кислоту /х.ч./, которую перегоняли в присутствии $KMnO_4$ и сушили над P_2O_5 ^{/5/}. Раствор $H_2Cr_2O_7$ получали из бихромата калия в результате ионного обмена^{/4/}. Фтор-, хлор- и бромбензол, хлорная кислота и четыреххлористый углерод были квалификации ч.д.а. и использовались без дополнительной очистки.

Препарат астата. Астат получали в реакциях расщепления то-рия протонами с энергией 660 МэВ. Мишень сжигали в токе воздуха при температуре 1200°C. Выделяющийся во время окисления тория астат выносился из зоны сжигания в газотермохроматографическую колонку, где отделялся от других летучих продуктов^{/6/}

и адсорбировался на серебряной фольге. Фольгу с астатом переносили в длинную стеклянную ампулу, запаивали и помещали в трубчатую печь. Зону, где находилась фольга с астатом, нагревали до -500°C , а дно ампулы охлаждали проточной водой. При перегонке астат полностью переходил в холодную зону.

Приготовление реагирующих смесей. Для окисления астата до электрофила и стабилизации его в этой форме мы выбрали раствор бихромата в кислой среде. Как отмечалось выше, в этих условиях астат существует в форме одновалентного катиона. В качестве растворителя, создающего гомогенную среду реагирующей смеси, использовали уксусную кислоту ^{17/}. Раствор $0,05 \text{ M H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в 90% уксусной кислоте имеет достаточную кислотность для создания окислительного потенциала не ниже 1,0 В, при котором At° окисляется до одновалентного катиона.

После окончания перегонки астата /примерно через час/ ампулу вскрывали и вводили в нее раствор окислителя - $0,05 \text{ M H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в 90% уксусной кислоте /в некоторых экспериментах состав окислителя был $1 \text{ M HClO}_4 + 0,05 \text{ M H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в 80% уксусной кислоте/. Ампулу вновь запаивали и опускали в кипящую воду на 30 мин. За это время астат полностью смывался со стекла. Для последующих опытов из исходного раствора астата готовили рабочие растворы, содержащие 10% ароматического соединения и 90% раствора окислителя. По 100 мкл этих растворов запаивали в ампулы, помещали в жидкостный термостат $/+0,1^{\circ}\text{C}/$, где выдерживали различное время при заданных температурах.

Анализ продуктов реакций. Вынутые из термостата ампулы быстро охлаждали для прекращения реакции, вскрывали и содержимое переносили в пробирку, куда добавляли равный объем 1 М раствора сульфата натрия. Астаторганические соединения из уксуснокислых растворов экстрагировали четыреххлористым углеродом. Экстракцию повторяли еще раз, экстракты объединяли, тщательно промывали раствором сульфата натрия и следы влаги удаляли хлористым кальцием. Выход продуктов электрофильного замещения водорода в ароматических соединениях астатом определяли газохроматографически, как описано в работах ^{18-10/}. Приводимые в таблицах величины являются среднеарифметическими со среднеквадратичным отклонением, они получены как минимум в трех-четыре независимых экспериментах, и в каждом из них проводилось три-четыре газохроматографических анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Замещение в бензоле. Выход астатбензола в реакциях электрофильного замещения водорода астатом в бензоле представлен в табл.1. Результаты показывают, что астат в кислой среде

Таблица 1

Выход астатбензола при электрофильном замещении астатом водорода в бензоле

Время (мин)	Температура, $^{\circ}\text{C}$			
	80	100	120	140
10	5,4 \pm 0,3	19,2 \pm 1,2	24,4 \pm 2,5	25,1 \pm 1,9
15	26,1 \pm 3,2	37,9 \pm 1,2	36,4 \pm 2,8	25,4 \pm 1,8
30	31,9 \pm 3,4	41,2 \pm 3,7	39,7 \pm 1,6*	44,2 \pm 4,7
60	30,9 \pm 5,1	40,8 \pm 2,9	44,0 \pm 2,8*	46,1 \pm 3,8
90	32,1 \pm 2,7	43,3 \pm 3,2	45,8 \pm 3,2*	48,6 \pm 3,6
120	33,3 \pm 5,0	-	42,3 \pm 4,4	37,9 \pm 2,9
240	38,0 \pm 3,3	42,6 \pm 3,1	-	38,5 \pm 3,6

* Окислительная среда: $0,05 \text{ M H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 1 \text{ M HClO}_4$ в 80% уксусной кислоте.

Таблица 2

Распределение астата среди изомеров, образующихся при электрофильном астатировании галогенбензолов

Галоген-бензол	Замещение в положениях /орто+мета+пара= 100%/		
	орто	мета	пара
$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	7,0 \pm 1,0	-	93 \pm 6
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	15,4 \pm 0,8	1,6 \pm 0,2	83 \pm 5
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	20,0 \pm 1,0	2,0 \pm 0,2	78 \pm 5

в присутствии бихромата замещает водород в бензоле с относительно большим выходом. Нами было установлено, что реакция электрофильного ароматического замещения водорода астатом практически не протекает при температуре ниже 80 °С. Так, при комнатной температуре за 9 ч мы обнаружили <1% астатбензола, а при 60 °С за 3 ч - только ~8%.

Замещение водорода на астат происходит наиболее интенсивно в первые 15 мин и примерно через час количество астатбензола достигает предельных значений, /более высоких достичь не удалось/. Вероятно, это обусловлено наличием конкурирующих реакций, в первую очередь реакции с уксусной кислотой /7/. Присутствие хлорной кислоты не влияет на выход астатбензола. Это указывает на то, что кислотность среды и связанный с ней окислительно-восстановительный потенциал достаточны для превращения астата в одновалентную катионную форму.

Замещение в производных бензола. Дополнительным подтверждением того, что мы имеем дело с реакцией электрофильного замещения, является распределение астата среди изомеров, образующихся при астатировании фтор-, хлор- и бромбензола /табл.2/. Астат в основном направляется в пара- и орто-положения. Это согласуется с общими правилами ориентации в галогенбензолах при вхождении в них нового галогена /1,2/. Таким образом, механизм процесса ароматического астатирования подчиняется общим закономерностям электрофильного замещения водорода галогенами.

Полученные нами результаты показывают, что в кислой среде, содержащей бихромат, астат способен замещать водород в бензоле и его производных. Следовательно, в этих условиях астат выступает как электрофил в виде одновалентного катиона. Носителем положительных ионов в выбранной нами среде /уксусная кислота - вода/ могут быть At^+ , H_2OAt^+ и $CH_3COONaAt^+$. Известно, что в предравновесной стадии образования σ -комплекса донорные формы галоген-катионов /2,11/ будут давать свободные ионы галогения. В нашем случае это будет ион астатиния At^+ , который является наиболее эффективным астатирующим агентом при электрофильном ароматическом замещении.

Экспериментальные результаты указывают на возможность использования этого метода для получения новых астаторганических соединений и введения астата в сложные биомолекулы /12,13/.

Авторы считают приятным долгом выразить благодарность А.М.Акимовой, Л.В.Вашарош, М.Перес за помощь в проведении экспериментов, А.М.Озерову и В.И.Соболеву за техническое обеспечение исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. De la Mare P.B.D., Ridd J.H. Aromatic Substitution. Butterworths Scientific Publ., London, 1959.
2. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. "Мир", М., 1973.
3. Olah G.A. Einführung in die theoretische organische Chemie. Akademie-Verlag, Berlin, 1960.
4. Ван Фу-цзюн и др. Радиохимия, 1963, 5, №3, с.351.
5. Вейсбергер А. и др. Органические растворители. ИЛ, М., 1958.
6. Вахтель В.М. и др. Радиохимия, 1976, 18, №6, с.886.
7. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. "Химия", М., 1968.
8. Vasaros L. et al. Magy, Kem, Foly, 1974, 80, p.487.
9. Vasaros L. et al. Radiochim.Acta, 1979, 26, 3/4, p.171.
10. Vasaros L. et al. Radiochem.Radioanal.Lett., 1976, 27, No.5-6, p.329.
11. Терни Т. Механизмы реакций окисления - восстановления. "Мир", М., 1968.
12. Vaghan A.T.M. Int.J.Appl.Radiat. Isotopes, 1979, 30, p.576.
13. Chaikin W.A. et al. Chemiker Zeitung, 1977, 101, No.11, p.470.

Рукопись поступила в издательский отдел
25 июня 1980 года.

Нет ли пробелов в Вашей библиотеке?

Вы можете получить по почте перечисленные ниже книги, если они не были заказаны ранее.

Д1,2-8405	Труды IV Международного симпозиума по физике высоких энергий и элементарных частиц. Варна, 1974.	2 р. 05 к.
P1,2-8529	Труды Международной школы-семинара молодых ученых. Актуальные проблемы физики элементарных частиц. Сочи, 1974.	2 р. 60 к.
Д6-8846	XIV совещание по ядерной спектроскопии и теории ядра. Дубна, 1975.	1 р. 90 к.
Д13-9164	Международное совещание по методике проволочных камер. Дубна, 1975.	4 р. 20 к.
Д1,2-9224	IV Международный семинар по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1975.	3 р. 60 к.
Д-9920	Труды Международной конференции по избранным вопросам структуры ядра. Дубна, 1976.	3 р. 50 к.
Д9-10500	Труды II Симпозиума по коллективным методам ускорения. Дубна, 1976.	2 р. 50 к.
Д2-10533	Труды X Международной школы молодых ученых по физике высоких энергий. Баку, 1976.	3 р. 50 к.
Д13-11182	Труды IX Международного симпозиума по ядерной электронике. Варна, 1977.	5 р. 00 к.
Д17-11490	Труды Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1977.	6 р. 00 к.
Д6-11574	Сборник аннотаций XV совещания по ядерной спектроскопии и теории ядра. Дубна, 1978.	2 р. 50 к.
Д3-11787	Труды III Международной школы по нейтронной физике. Алушта, 1978.	3 р. 00 к.
Д13-11807	Труды III Международного совещания по пропорциональным и дрейфовым камерам. Дубна, 1978.	6 р. 00 к.
	Труды VI Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Дубна 1978. /2 тома/	7 р. 40 к.
Д1,2-12036	Труды V Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна 1978.	5 р. 00 к.
P18-12147	Труды III совещания по использованию ядерно-физических методов для решения научно-технических и народнохозяйственных задач.	2 р. 20 к.

Д1,2-12450	Труды XII Международной школы молодых ученых по физике высоких энергий. Приморско-НРБ, 1978.	3 р. 00 к.
P2-12462	Труды V Международного совещания по локальным теориям поля. Алушта, 1979.	2 р. 25 к.
Д-12831	Труды Международного симпозиума по фундаментальным проблемам теоретической и математической физики. Дубна, 1979.	4 р. 00 к.
Д-12965	Труды Международной школы молодых ученых по проблемам ускорителей заряженных частиц. Минск, 1979.	3 р. 00 к.
Д11-80-13	Труды рабочего совещания по системам и методам аналитических вычислений на ЭВМ и их применению в теоретической физике. Дубна, 1979.	3 р. 50 к.
Д4-80-271	Труды Международной конференции по проблемам нескольких тел в ядерной физике. Дубна, 1979.	3 р. 00 к.
Д4-80-385	Труды Международной школы по структуре ядра. Алушта, 1980.	5 р. 00 к.

Заказы на упомянутые книги могут быть направлены по адресу:

101000 Москва, Главпочтамт, п/я 79,

издательский отдел Объединенного института ядерных исследований

ТЕМАТИЧЕСКИЕ КАТЕГОРИИ ПУБЛИКАЦИЙ
ОБЪЕДИНЕННОГО ИНСТИТУТА ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Индекс	Тематика
1.	Экспериментальная физика высоких энергий
2.	Теоретическая физика высоких энергий
3.	Экспериментальная нейтронная физика
4.	Теоретическая физика низких энергий
5.	Математика
6.	Ядерная спектроскопия и радиохимия
7.	Физика тяжелых ионов
8.	Криогеника
9.	Ускорители
10.	Автоматизация обработки экспериментальных данных
11.	Вычислительная математика и техника
12.	Химия
13.	Техника физического эксперимента
14.	Исследования твердых тел и жидкостей ядерными методами
15.	Экспериментальная физика ядерных реакций при низких энергиях
16.	Дозиметрия и физика защиты
17.	Теория конденсированного состояния
18.	Использование результатов и методов фундаментальных физических исследований в смежных областях науки и техники