



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

2418/2-81

1/6-81

P12-81-137

Л.Вашарош, Ю.В.Норсеев, Д.Д.Нян, В.А.Халкин

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ УХОДЯЩЕГО ГАЛОГЕНА
НА РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ
ГАЛОГЕНБЕНЗОЛОВ С АСТАТОМ
ПРИ УЧАСТИИ АМИНОВ

Направлено в журнал "Radiochem. Radioanal. Letters"

1981

В предыдущей работе^{/1/} нами было показано, что реакция нуклеофильного замещения брома астатом в бромбензоле идет с высокими выходами в гомогенных растворах только в присутствии аминов. По-видимому, амины образуют с бромбензолом промежуточные соединения, облегчающие присоединение астатида к фенольному радикалу. Чтобы получить дополнительные данные об этом процессе, была изучена кинетика образования астатбензола в реакциях с участием хлор- и иодбензола и определены энергии активации процессов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлорбензол и иодбензол были квалификации ч.д.а; первичный бутиламин /ПБА/ - х.ч. Астат, содержащий, в основном ^{211}At ($T_{1/2} = 7,3$ ч.), получали бомбардировкой висмута α -частицами 36 МэВ на пучке ионов, выведенном из ускорителя У-200 Лаборатории ядерных реакций. Выделение и очистку астата проводили так же, как в предыдущей работе^{/1/}. Водный раствор астата - 0,01 М. по NaOH и, примерно, 1% - по $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ упаривали досуха, остаток растворяли в амине.

Реакции нуклеофильного замещения проводили в растворах 15 моль-% ПБА - 85 моль-% галогенбензола при 140-210°C в течение 30-60 мин. Растворы нагревали в ампулах, помещенных в жидкостной термостат.

Выходы астатбензола определяли газохроматографически^{/2/}.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Величины выходов и энергий активации приведены в табл. 1. Кинетические кривые образования $\text{C}_6\text{H}_5\text{At}$ в растворах, содержащих хлор- или иодбензол, показаны на рисунке.

Прежде всего, необходимо отметить практически 100% выход $\text{C}_6\text{H}_5\text{At}$ при замещении иода астатом в иодбензоле и скорость процесса. Равновесие достигалось через 5-10 мин. после начала нагревания раствора. Высокие выходы были и в реакциях с участием хлорбензола. Ранее ни одним из известных методов провести нуклеофильное замещение хлора астатом в хлорбензоле не удавалось. Увеличение выходов астатбензола при переходе от хлор- к иодбензолу, очевидно, отражает уменьшение прочности связи



Таблица

Выходы C_6H_5At /210 °С, 60 мин./ и энергии активации /140-210 °С/ процессов нуклеофильного замещения в системе 85 моль % галогенбензола - At^- - 15 моль % ПБА.

Галогенбензол	Выход C_6H_5At (%)	E_A (ккал./моль)
C_6H_5Cl	73±2	4,2
C_6H_5Br	85±2	4,1 /1/
C_6H_5I	99±1	4,1

галогенуглерод с 93 до 61 ккал моль⁻¹ /3/. Но величины энергий разрывающихся связей не влияли на энергии активации процессов замещения, которые были одинаковы и относительно невелики по сравнению, например, с $E_A = 29$ ккал·моль⁻¹ прямой реакции нуклеофильного замещения брома на иод в ацетонсодержащих растворах бромбензола /1/.

Полученные результаты не противоречат нашему представлению о двухстадийности процесса межгалогенного обмена в галогенбензолах с участием аминов, согласно которому сперва образуется по реакции типа Меншуткина фенилсодержащий катион аммония:

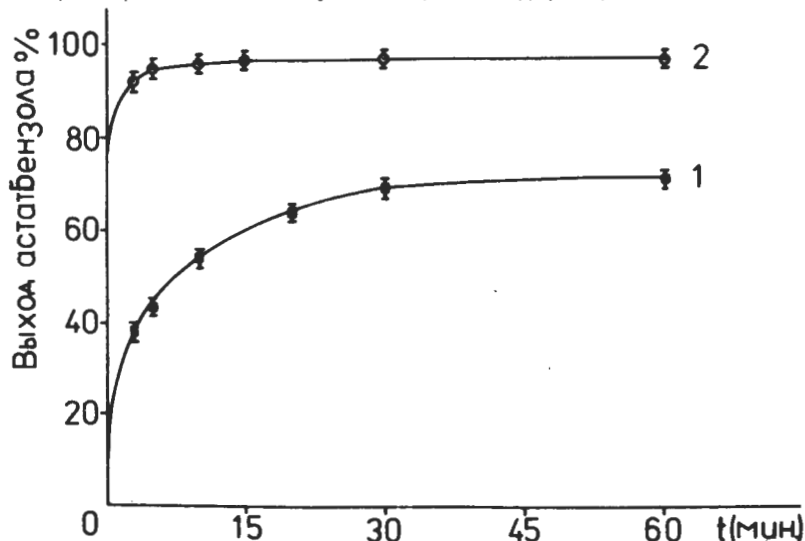
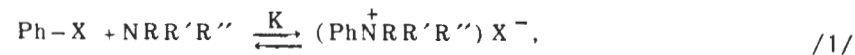
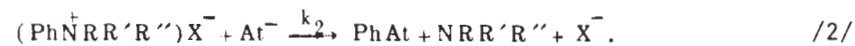


Рис. Зависимость выхода астатбензола, образующегося в растворах 15 моль % ПБА - $At^-C_6H_5Cl$ /1/ или C_6H_5I /2/ при 210 °С, от времени синтеза.



а на второй стадии он реагирует с ионом астатида



Независимо от исходного галогенбензола, на второй стадии процесса в образовании астатбензола участвуют одни и те же реагенты, и поэтому энергии активации должны быть одинаковы, что и наблюдалось в наших экспериментах. Равенство энергий активации указывает также на то, что в изучавшихся системах реакция /2/, очевидно, является определяющей скоростью процесса образования PhAt:

$$\frac{d PhAt}{dt} = K k_2 [PhX] [NRR'R''] [At^-]$$

Высокие скорости и выходы астатбензола в реакциях нуклеофильного замещения галогена в галогенбензолах с участием аминов делают эти реакции интересными не только в теоретическом, но и в прикладном плане. В частности, синтез в системе иодбензол - первичный бутиламин в настоящее время, по-видимому, является наиболее эффективным способом получения астатбензола.

Авторы благодарят Ю.С.Короткина и Н.В.Пронина за организацию циклотронных облучений, А.М.Акимову и В.И.Соболева - за подготовку и проведение экспериментов с астатом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ватарош Л. и др. ОИЯИ, Р12-81-99, Дубна, 1981.
2. Vasaros L. et al. Radiochem. Radional. Letters, 1967, 27, No. 5-6, p. 329.
3. Кондратьев В.Н. и др. Справочник по энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Изд. АН СССР, М., 1974.

Рукопись поступила в издательский отдел
23 февраля 1981 года.