

с  
4

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА

5174/2-81

19/x-81

P12-81-509

Л.Вашарош, Ю.В.Норсеев, В.А.Халкин

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ РАЗРЫВА  
ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ УГЛЕРОД-АСТАТ

Направлено в ДАН СССР

1981

## ВВЕДЕНИЕ

Физико-химические характеристики соединений астата, найденные экспериментальным путем, представляют большой научный интерес. Их определение обычно основано на создании новых или усовершенствовании уже известных общих методов, пригодных для работы с ультрамикрочколичествами соединений астата.

Прочность связи астата в соединении указывает на устойчивость изучаемой молекулы. Обычно величина энергии связи астата оценивается экстраполяционным методом. Так, в литературе даются значения энергии диссоциации молекулы астата -  $\text{At}_2$ <sup>1</sup>, астатистого водорода -  $\text{HAt}$ <sup>2</sup> и ряда органических молекул астата<sup>3</sup>. Недавно Гровер с сотрудниками<sup>4</sup> на основании экспериментальных данных сделал оценку величины энергии диссоциации молекулы  $\text{HAt}$  и нашел, что  $D_{\text{H-At}} = 58 \pm 4$  ккал/моль<sup>4</sup>.

Вопрос о прочности связи углерод-астат особенно важен, с одной стороны, для выбора условий проведения химических исследований с органическими соединениями астата, а с другой - для получения новых астаторганических и биологически активных соединений этого элемента. К настоящему моменту синтезировано достаточно большое число органических производных астата, однако до сих пор нет однозначных представлений об устойчивости некоторых из них<sup>5,6</sup>.

Определение величины энергии разрыва химической связи углерод-астат ( $D_{\text{C-At}}$ ) в органических соединениях астата, находящихся в ультрамикрочколичествах, по нашему мнению, можно провести экспериментально. Как нам кажется, для этой цели наиболее пригодным является термический кинетический метод /в частности, пиролитический/, который успешно применялся для нахождения  $D_{\text{C-Hal}}$  в различных соединениях хлора, брома и иода<sup>8-12</sup>. Хотя в этих работах определение  $D_{\text{C-Hal}}$  проводилось с микроколичествами веществ, кинетика термического распада по связи углерод-галоген должна соблюдаться и в случае ультрамикрочколичеств.

Пиролитический метод определения энергии разрыва связи углерод-астат подразумевает распад молекулы по следующей схеме:



где  $\dot{\text{R}}$  - ароматический или алифатический радикал. Константу скорости термического распада /1/ легко определить исходя из

кинетики этой реакции

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{X},$$

где  $X$  - количество соединения, оставшегося после термического разложения в течение  $t$  секунд.

Энергия активации этой реакции ( $E$ ), входящая в температурную зависимость константы скорости /уравнение Аррениуса/:

$$K = A e^{-E/RT}, \quad /2/$$

численно равна энергии разрыва химической связи  $C-At$ , поскольку энергия процесса стабилизации образовавшихся свободных радикалов незначительна и ею можно пренебречь<sup>'7,9-13'</sup>.

При определении  $D_{C-At}$  необходимо исключить любые параллельные реакции и вторичные процессы. Например, отщепление астатистого водорода окажет влияние на изучаемую кинетику, если константу скорости реакции /1/ рассчитывать по количеству оставшегося соединения  $RAt$ . Однако в нашем случае это маловероятно, поскольку для астатбензола отщепление  $HAt$  невозможно, а для алифатических соединений такая реакция в условиях пиролиза, рекомендуемых в работе<sup>'9'</sup>, не была обнаружена ни для бром-, ни для иодпроизводных<sup>'10'</sup>. Не может идти и обратная реакция - комбинация радикалов, так как соединения астата, подвергающиеся термической обработке, находятся в истинных ультрамикромножествах. Тем не менее для полного устранения такого процесса мы проводили пиролиз, как рекомендует Шварц<sup>'9'</sup>, в парах толуола. Последний легко передает свои подвижные атомы водорода метильной группе радикалам  $R$ , превращая их в устойчивые молекулы  $RH$ .

В настоящей работе были определены значения энергии разрыва химической связи углерод-астат в астатбензоле,  $n$ - и изопропиластатиде исходя из температурной зависимости константы скорости термического разложения этих соединений. Для этой цели была сделана установка для изучения кинетики пиролиза невесомых количеств вещества. Работа установки и достоверность выбранного метода были проверены на соединениях иода-131.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термическое разложение невесомых количеств органических соединений проводилось в пиролитической ячейке-трубке из кварцевого стекла объемом от 2 до 10 см<sup>3</sup>. Один конец трубки закрывался пробкой из силиконовой резины, другой входил в газовой хроматограф и присоединялся к его колонке. Через ячейку и колонку с постоянной скоростью протекал газ-носитель - гелий. Для обогрева пиролитической ячейки использовалась трубчатая печь, равномерно нагревавшая трубку по всей длине: среднеквадра-

точное отклонение от заданной температуры составляло  $+1,5\%$  а для центрального участка ячейки  $/75\%$  от общей длины  $/+1\%$ .

Растворы изучаемых соединений в толуоле вводились в пиролитическую ячейку через пробку микрошприцем. Их объем не превышал 1 микролитра. Неразложившиеся соединения и продукты термического разложения током гелия выносились в газохроматографическую стеклянную колонку длиной 2 м с внутренним диаметром 4 мм, заполненную хромосорбом W/AW-DMCS, содержащим 6% бентона-34 и 20% SF-96. Хроматографирование проводилось при температуре 130-135 °C. Устройство радиогазохроматографа и проведение анализа на нем подробно описаны в работах <sup>/14,15/</sup>.

Время пребывания вводимой пробы в пиролитической ячейке определялось при каждой заданной температуре по разности мертвого времени всей системы /пиролитическая ячейка - колонка газового хроматографа/ и мертвого времени только хроматографической колонки.

Оставшиеся после пиролитического разложения органические соединения иода и астата в принципе могут претерпевать дополнительное разложение на колонке во время анализа. Хотя газохроматографическое разделение проводилось при относительно низкой температуре, тем не менее мы проверили степень разложения астаторганических соединений при рабочей температуре колонки /до 140 °C / путем их повторного ввода. Было показано отсутствие разложения органических соединений астата на колонке при выбранных нами условиях газохроматографического анализа.

Препараты  $C_6H_5^{131}I$  без носителя и органические соединения астата  $RAt$  /где  $R=C_6H_5$ ,  $n$ - и изо- $C_3H_7$  / были приготовлены методом гетерогенного межгалогенного обмена радиоактивного иода и астата с соответствующими бромпроизводными в закрытых ампулах <sup>/14/</sup>. Очистку полученных соединений проводили на колонке с апиезоном L длиной 2 м в токе гелия при температуре 135 °C. При выходе из хроматографа астат или иодорганические соединения без носителя собирали в пробирки с охлаждаемым до -90 °C толуолом.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Возможность использования описанной выше установки для определения энергии разрыва химической связи для ультрамикрочколичеств веществ была проверена на 131-иодбензоле без носителя. В табл. 1 представлены условия и результаты изучения кинетики пиролиза, а также значения констант скорости  $/K/$  термического разложения  $C_6H_5^{131}I$  . измеренные при различных температурах пиролитической ячейки. Наблюдается прямо пропорциональная зависимость логарифма константы скорости от обратной величины абсолютной температуры разложения /см. рисунок/.

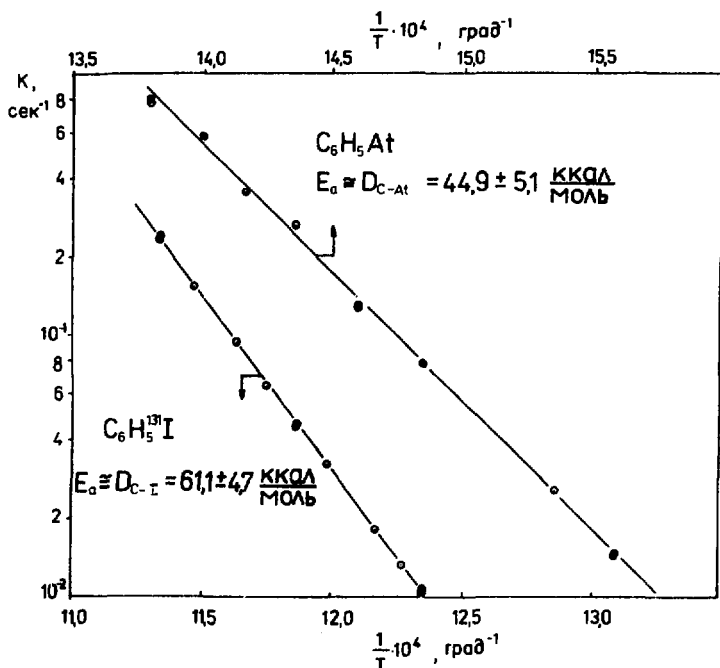
Таблица 1

Условия измерения константы скорости термического разложения  $C_6H_5^{131}I$

$T_{\text{пир.}}$ (°К)	Время пиролиза- -t (сек)	Количество разложивше- гося $C_6H_5$ $I^{131}I(\%)$	K (сек <sup>-1</sup> )
810	2,13	2,15	0,0102
810	4,05	4,20	0,0106
815	3,90	5,01	0,0132
822	3,95	6,92	0,0182
835	4,08	12,38	0,0324
843	2,22	9,73	0,0461
843	4,11	17,19	0,0459
851	4,13	23,48	0,0648
860	4,10	32,10	0,0944
872	4,15	47,32	0,1544
883	2,17	40,48	0,2391
883	4,21	63,56	0,2398

Найденное из этой зависимости по методу наименьших квадратов значение энергии разрыва связи C-I в иодбензоле, равное  $61,1 \pm 4,7$  ккал/моль, хорошо согласуется с литературными данными  $761,0 \pm 1,8$  ккал/моль<sup>16</sup>. Следовательно, при работе с ультрамикроколичествами вещества пиролитический метод дает достоверные данные и его можно использовать для определения  $D_{C-At}$ .

Поскольку энергия разрыва химической связи углерод-галоген падает с ростом атомного номера галогена, определение  $D_{C-At}$  в органических соединениях астата проводили при более низких температурах, чем для иодбензола. В табл. 2 указаны температура термического разложения аstatбензола, время пребывания его в пиролитической ячейке, процент разложения  $C_6H_5At$  и константы скорости реакции. Исходя из температурной зависимости величины K /рис. 2/ мы нашли, что энергия разрыва химической связи углерод-астат в аstatбензоле составляет  $44,9 \pm 5,1$  ккал/моль. Значение предэкспоненциального фактора A в



Температурная зависимость константы скорости термического разложения  $C_6H_5^{131}I$  и  $C_6H_5At$ .

уравнении Аррениуса /2/ оказалось равным  $2,79 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ , что характерно для мономолекулярных газовых реакций '8,9'. В свое время указанный выше порядок величины А дал основание авторам работ '8,9' предложить упрощенный метод определения энергии разрыва связи, по которому предэкспонента в уравнении Аррениуса принимается равной  $10^{13} \text{ с}^{-1}$ , а величина К измеряется при одной температуре. Мы использовали данный метод определения  $D_{C-At}$  для алифатических соединений астага при 2-3 значениях температуры. Экспериментальные результаты приведены в табл. 3. Было найдено, что величина энергии разрыва химической связи углерод-астат в n-пропиластатиде равна  $38,6 \pm 2,5$  ккал/моль, а в изопрпиластатиде -  $36,3 \pm 2,3$  ккал/моль. Хотя значения  $D_{C-At}$  в алифатических соединениях астага, как

Таблица 2

Условия измерения константы скорости термического разложения  $C_6H_5 At$

Т <sub>пир.</sub> (°К)	Время пиролиза- - t (сек)	Количество разложивше- гося $C_6H_5 At$ (%)	k (сек <sup>-1</sup> )
642	2,18	3,13	0,0146
642	4,52	6,56	0,0150
652	4,47	10,77	0,0255
674	4,42	29,57	0,0793
685	2,15	24,22	0,1290
685	4,37	42,70	0,1274
697	4,27	67,80	0,2654
706	4,17	77,00	0,3524
715	4,14	91,06	0,5832
725	2,06	80,63	0,7967
725	4,12	96,25	0,7968

и надо было ожидать, оказались меньше, чем в аstatбензоле, однако они позволяют сделать вывод об устойчивости этих соединений в нормальных условиях.

Полученные значения энергии разрыва химической связи углерод-астат оказались близкими к экстраполяционным<sup>13</sup>.

В заключение следует отметить, что, как известно, величина  $D_{C-Hal}$  в галогенароматических соединениях меняется незначительно /на ~ 3 ккал/моль/ в зависимости от присутствия других заместителей в бензольном ядре<sup>16</sup>. Поэтому можно ожидать, что те биомолекулы, в которых аstat присоединяется непосредственно к ароматическому кольцу, должны быть достаточно стабильными. Однако устойчивость ароматических соединений и биомолекул, содержащих аstat в боковой цепи, проблематична, поскольку в таких соединениях величина связи углерод-галоген падает на ~ 20 ккал/моль по сравнению с  $D_{C-Hal}$  в галогенбензоле.

Используемый нами экспериментальный метод может оказаться полезным при изучении различных газофазных реакций астата и других радиоактивных галогенов, находящихся в ультрамикрочастицах.

Авторы выражают благодарность Л.В.Вашарош, А.М.Акимовой и В.И.Соболеву за техническую помощь в проведении экспериментов.

Таблица 3

Определение энергии связи углерод-астата в n- и  
изо-пропиластатиде

Т <sub>пир.</sub> (°K)	Время пиролиза- -т (сек)	Количество разложивше- гося соеди- нения (%)	K (сек <sup>-1</sup> )	D <sub>C-At</sub> ккал/моль
<u>n - C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> At</u>				
608	6,00	55,01	0,1331	38,60
608	8,30	56,62	0,1006	38,90
627	2,30	61,89	0,4194	38,40
627	5,10	82,30	0,3395	38,60
Среднее				38,6 <sub>±2,5</sub>
<u>изо - C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> At</u>				
524	8,77	16,63	0,0207	35,2
544	8,72	28,65	0,0387	35,0
544	12,27	31,98	0,0314	36,1
577	16,73	59,48	0,0540	37,6
577	20,50	60,52	0,0453	37,8
Среднее				36,3 <sub>±2,3</sub>

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kiser R.W. J.Chem.Phys., 1960, 33, p. 1265.
2. Черкесов А.И. ЖФХ, 1980, 54, №2, с. 502.
3. Vasaros L. et al. Magy.Kem.Foly., 1974, 80, p. 487.
4. Grover J.R., Mallay D.E., Mitchell J.B.A. BNL-25416, 1979.
5. Visser G.W., Kasperson F.M. Int. J. Nucl. Med. Biol., 1980, 7, p. 79.
6. Vaughan A.T.M. Int.J.Nucl.Med.Biol., 1980, 7, p. 80.
7. Котрел Т. Прочность химических связей. ИЛ, М., 1956.
8. Butler E.T., Polanyi M. Trans.Farad.Soc., 1943, 89, p. 19.
9. Szwarc M. Chem.Rev., 1950, 47, p. 75.
10. Szwarc M., Ghosh B.N., Sehon A.H. J.Chem.Phys., 1950, 18, p. 1142.
11. Szwarc M., Sehon A.H. J.Chem.Phys., 1951, 19, p. 656.



12. Szwarc M., Taylor J.W. J.Chem.Phys., 1954, 22, p. 270.
13. Кондратьев В.Н. Константы скорости газофазных реакций. "Наука", М., 1970.
14. Berei K. et al. Radiochem.Radioanal.Letters, 1976, 26, p.177.
15. Vasaros L. et al. Radiochem.Radioanal.Letters, 1976, 27, p.329.
16. Кондратьев В.Н. и др. Справочник по энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, АН СССР, М., 1974.

Рукопись поступила в издательский отдел  
23 июля 1981 года.

---

Вышел в свет очередной номер журнала "Физика элементарных частиц и атомного ядра", том 12, вып.4. Подписка на журнал проводится в агентствах и отделениях Союзпечати, в отделениях связи, а также у общественных распространителей печати.