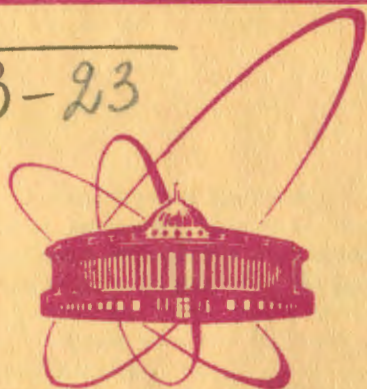


B-23



объединенный  
институт  
ядерных  
исследований  
дубна

6493/2-81

28/11-81

P12-81-643

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

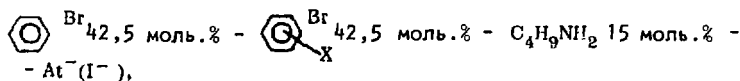
ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА РЕАКЦИИ  
НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ БРОМА  
АСТАТОМ И ЙОДОМ  
В МЕТА- И ПАРА-ЗАМЕЩЕННЫХ БРОМБЕНЗОЛАХ

Направлено в журнал "Radiochim. Radioanal. Lett."

1981

В предыдущих работах<sup>1,2/</sup> нами было показано, что астатбензол с высокими выходами образуется при 210°C в реакциях нуклеофильного замещения галогенов в моногалогенбензолах At<sup>-</sup> в аминоксодержащих растворах. Представлялось интересным при продолжении исследований этого нового процесса выяснить влияние заместителей в мета- и пара-положениях на реакционную способность бромбензолов. Мы ожидали, что будет наблюдаться корреляция экспериментальных результатов с константами  $\sigma^*$  - константами Гаммета<sup>3-6/</sup>. Такие исследования весьма актуальны для химии астат-органических соединений, так как они указывают возможные пути синтеза и позволяют понять механизм реакций с участием ультрамикроколичеств тяжелого галогена.

В настоящей статье приводятся результаты изучения реакций нуклеофильного замещения в системах:



где X = CH<sub>3</sub>, F, Cl и NO<sub>2</sub> в мета- и пара-положениях.

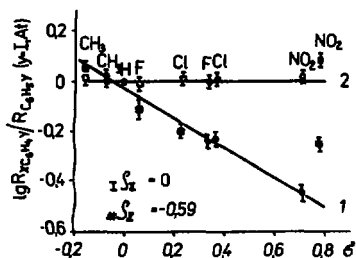
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовались замещенные бромбензолы и первичный бутиламин /ПБА/ квалификации х.ч. Бромбензол был квалификации ч.д.а. и предварительно очищался двукратной дистилляцией.

Астат выделяли из висмута, облученного  $\alpha$ -частицами 36 МэВ на выведенном пучке изохронного циклотрона У-200 Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ<sup>7/</sup>. Исходный водный раствор астатида, полученного путем восстановления элемента гидразин гидратом в аммиачной среде, упаривали досуха на кипящей водяной бане и растворяли активный остаток в ПБА.

Раствор <sup>131</sup>I в ПБА готовили аналогичным методом из препаратов Na <sup>131</sup>I /В.О. "Изотоп"/.

\* Константы заместителей  $\sigma$  считаются мерой изменения электронной плотности /заряда/ на атоме углерода C<sub>1</sub> бензольного кольца, связанного с боковой цепью, в которой находится реакционный центр<sup>4, с.21/</sup>.



Зависимость относительных выходов аstat- /1/ и йод-/2/ замещенных бензолов от  $\sigma$ -констант заместителей. ● о - мета-положения, ■ □ - пара-положения.

Реакции нуклеофильного замещения брома астатом и йодом проводили в стеклянных ампулах, которые нагревали в термостате в течение часа до  $210 \pm 0,1^\circ\text{C}$ . Время и температура реакций выбраны на основании результатов предварительных экспериментов. Для определения выходов продуктов реакций, содержащих радиогалогены, использовали ранее разработанную газохроматографическую методику анализа с детектированием активности сцинтилляционным счетчиком<sup>8</sup>. На рисунке и в таблице экспериментальные величины приведены со среднеквадратичными отклонениями. Все они получены в результате анализа трех и более тождественных по составу образцов, от каждого из которых на измерения отбиралось по три пробы.

Таблица

Зависимость относительных выходов ( $R_{M,P-C_6H_4At} / R_{C_6H_5At}$ ) в реакциях замещения брома астатидом при различных содержаниях ПБА и температурах

Относительные выходы	Содержание ПБА /%моль/			Температура /°C/	
	8,0	15,0	25,0	155	210
$R_{M-ClC_6H_4At}$	0,62	0,60	0,63	0,63	0,60
$R_{C_6H_5At}$	$\pm 0,02$	$\pm 0,02$	$\pm 0,01$	$\pm 0,03$	$\pm 0,02$
$R_{P-ClC_6H_4At}$	0,63	0,63	0,65	0,70	0,63
$R_{C_6H_5At}$	$\pm 0,04$	$\pm 0,03$	$\pm 0,02$	$\pm 0,04$	$\pm 0,03$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В проведенной нами серии экспериментов мы определяли относительные выходы замещенных аstat-йод-бензолов:

$$R_{X.отн.} = \frac{R_{XC_6H_4At(I)}}{R_{C_6H_5At(I)}} = [XC_6H_4At(I)] / [C_6H_5At(I)], \quad /1/$$

где  $R_{C_6H_5At(I)}$ ,  $R_{XC_6H_4At(I)}$  - выходы аstat/йод/бензола и его мета-, пара-замещенных /%/, соответственно.

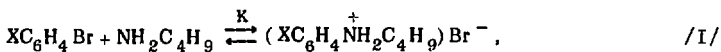
Относительные выходы оставались постоянными при изменении концентрации ПБА в системе и понижении температуры нагрева смеси до 155°C /см. таблицу/.

Уравнение Гаммета в форме

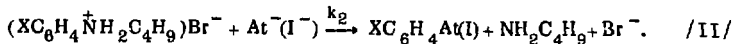
$$\lg R_{X.отн.} = \rho \cdot \sigma_X \quad /2/$$

было справедливо для всех заместителей, кроме NO<sub>2</sub>-группы в пара-положении при образовании нитроаstat-йод-бензола /см. рисунок/. Последний результат не является неожиданным, так как известно, что заместители с высокими отрицательными индукционными эффектами, находящиеся в пара-положении, как правило, вызывают отклонения от корреляционных зависимостей /9-11/ из-за сопряжения заместителя с реакционным центром. Если исключить этот результат из рассмотрения, то экспериментальные данные будут описываться уравнением /1/ с коэффициентом корреляции  $\rho = 0,997$ .

Реакционные параметры  $\rho$  были равны -0,6 и 0,0 для реакций образования замещенных аstat- и йодбензолов, соответственно. Столь низкие значения  $\rho$ , вероятно, можно объяснить двухстадийным процессом /1,2/, в котором сперва идет реакция Меншуткина - нуклеофильное замещение брома амином:



а затем следует гофмановское разложение:



Мы считаем, что скорость процесса определяется реакцией /II/, поскольку энергии активации образования аstatбензола не зависят от исходных галогенбензолов /2/. В данном случае реакционный параметр двухстадийного процесса  $\rho_{\Sigma}$  должен быть суммой  $\rho$  обеих реакций /12, с.256/

$$\rho_{\Sigma} = \rho_K + \rho_{k_2} \quad /3/$$

Реакция /I/, идущая, как и другие подобные ей, по механизму  $S_N2$ , по-видимому, должна иметь реакционный параметр с положительным знаком. Поэтому необходимо допустить, что  $\rho_{k_2} < 0$  для обеих серий реакций /II/ с участием как астагида, так и йодида, но в первом случае  $|\rho_{k_2}| > |\rho_K|$ , а во втором  $|\rho_{k_2}| = |\rho_K|$ . В результате получаются отрицательные и нулевые значения  $\rho_{\Sigma}$ .

В принципе, если принять, что исследованные нами реакции нуклеофильного замещения одностадийные, то полученные величины  $\rho$  можно было бы объяснить тем, что выбранная температура нагрева смесей 210°C близка к изокинетической температуре, при которой на реакции перестают влиять электронные эффекты заместителей ( $\rho = 0$ ) и выше которой знак  $\rho$  меняется /12, с.254/. Однако, с одной стороны,  $R_{X,отн.}$  при 155°C были такие же, как и при 210°C /см. таблицу/, а с другой - известно /12, с.255/, что для бензола и его производных 150-160°C меньше, чем изокинетическая температура реакций замещения. Из сопоставления этих двух факторов следует, что нельзя привлекать для объяснения полученных результатов понятие об изокинетической температуре.

Авторы выражают благодарность Ю.С.Короткину, Н.В.Пронину, Б.Н.Гикалу за организацию, Г.Н.Пиляеву - за оперативную работу при облучении на У-200, В.Доберенцу, М.Миланову - за помощь при получении препарата астага, В.И.Соболеву, А.М.Акимовой - за техническую помощь при проведении экспериментов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Vasaros L. et al. Radiochem.Radioanal.Lett., 1981, 47/5/, p.313.
2. Vasaros L. et al. Radiochem.Radioanal.Lett., 1981, 47/6/, p.403.
3. Hammett L.P. Chem.Revs., 1935, 17, p.225.
4. Пальм В.А. Основы количественной теории органической химии. "Химия", Л., 1977.
5. Жданов Ю.А., Минкин В.И. Корреляционный анализ в органической химии. Изд-во Ростовского ун-та, 1966.
6. Taft R.W. J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, p.2729; 1953, 75, p.4231.
7. Вашарош Л., Норсеев Ю.В., Халкин В.А. ОИЯИ, P12-80-439, Дубна, 1980.
8. Vasaros L. et al. Radiochem.Radioanal.Lett., 1976, 27, p.329.
9. Джонсон К. Уравнение Гамметта. "Мир", М., 1977, с.45.
10. Brown H.C., Okamoto Y. J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, p.4976.
11. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. "Мир", М., 1973, с.1002.
12. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. "Химия", Л., 1979.

Рукопись поступила в издательский отдел  
19 октября 1981 года.