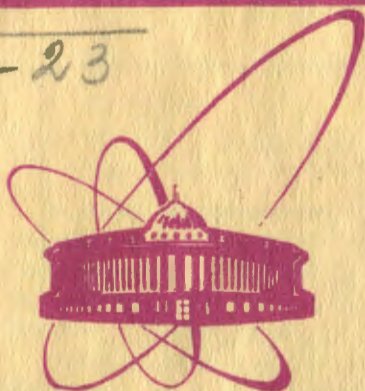


B-23



+

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

2449/2-81

18/5-81

P12-81-99

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

РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ
БРОМА В БРОМБЕНЗОЛЕ ИОДОМ И АСТАТОМ
В ГОМОГЕННЫХ СРЕДАХ

Направлено в "Radiochemical Radioanalytical Letters"

1981

Реакции нуклеофильного замещения в галогенароматических соединениях достаточно подробно изучены для макроколичеств галогенов. Было показано, что способность замещать галоген на галоген зависит как от природы субстрата, так и от вступающего в обмен нуклеофила^{/1-13/}.

Исследования в гомогенных средах реакций нуклеофильного замещения галогенов в ароматических соединениях более тяжелыми галогенами, присутствующими в ультрамикроколичествах, ранее, по-видимому, не проводились. Однако они представляют несомненный интерес не только с теоретической, но и с прикладной точки зрения, так как открывают новые методические возможности получения ароматических соединений астата.

В настоящей работе были исследованы в гомогенных средах реакции нуклеофильного замещения брома микроколичествами иода и астата в бромбензоле в присутствии этанола, ацетона и аминов, служивших растворителями нуклеофилов, что позволило установить некоторые закономерности кинетики реакций и оценить энергии активации процессов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бромбензол (ч.д.а.), первичный бутиламин /ПБА/ (х.ч.), диэтиламин /ДЭА/ (х.ч.) и триэтиламин /ТЭА/ (х.ч.) использовали после двукратной дистилляции. Ацетон и этанол дополнительно очищали и обезвоживали согласно рекомендации^{/14/}.

Для получения астата металлический висмут $\sim 0,1$ г/см² облучали α -частицами с энергией 36 МэВ на циклотроне У-200 Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ. Облученную мишень помещали в кварцевую пробирку, через которую продували гелий ~ 100 мл/мин/ и нагревали в токе гелия при 500°С 1,5 часа. Астат из потока гелия сорбировался серебряной фольгой. С серебра элемент удалялся и одновременно дополнительно очищался при перегонке в ампуле^{/15/}.

Астат восстанавливали гидразин-гидратом, раствор упаривали досуха, остаток растворяли в аминах, этаноле или ацетоне. В органических растворах, как показал анализ, выполненный с помощью бумажной хроматографии, отсутствуют другие валентные состояния астата, кроме астагида; концентрация At^- была порядка 10^{-8} моль/л.

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
БИБЛИОТЕКА

Растворы свободного от носителя иодида-131 в этаноле, ацетоне и аминах готовились из исходных водных растворов по аналогичной астату методике. Реакции иода и астата с бромбензолом проводили в ампулах, которые нагревали в жидкостном термостате до $210 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Эта оптимальная температура была выбрана на основании результатов предварительных экспериментов. Определение выхода иодбензола и астатбензола проводили по ранее описанному методу [16].

Данные в таблицах и на рисунках - среднеарифметические величины со среднеквадратичными отклонениями. Каждый результат получен при анализе не менее трех одинаковых по составу смесей, от которых отбиралось до две-три пробы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные исследования реакций нуклеофильного замещения брома в бромбензоле микроколичествами иодида и астатида в ацетон- и этанолосодержащих растворах показали, что в выбранных условиях астатбензол не образуется и, следовательно, не протекает простая бимолекулярная реакция типа S_N2 . Наиболее вероятная причина отрицательного результата - большая разница в энергиях связи брома и астата с фенильным радикалом. В отличие от астатида иодид реагирует с бромбензолом, давая относительно высокие выходы $^{131}\text{I}^- \text{C}_6\text{H}_5$ /табл.1/. Наблюдавшееся снижение выходов иодбензола с ростом содержания в системах ацетона и этанола можно объяснить как разбавлением бромбензола, так и побочными реакциями. В частности, при газохроматографическом анализе этанолсодержащих систем мы всегда наблюдали иодистый этил.

Таблица 1

Зависимость выходов реакций замещения брома иодом в бромбензоле от концентраций ацетона и этанола при температуре 210°C ; продолжительность реакций - 2 ч.

Концентрация растворителя /моль. %/	Выходы $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ (%)	
	Ацетон	Этанол
3	89,2 \pm 1,3	59,0 \pm 1,6
7	88,3 \pm 1,3	54,7 \pm 1,9
15	84,7 \pm 1,5	55,2 \pm 1,0
25	73,9 \pm 1,6	-
30	-	58,5 \pm 2,1
40	41,5 \pm 1,8	-
45	-	43,9 \pm 1,2

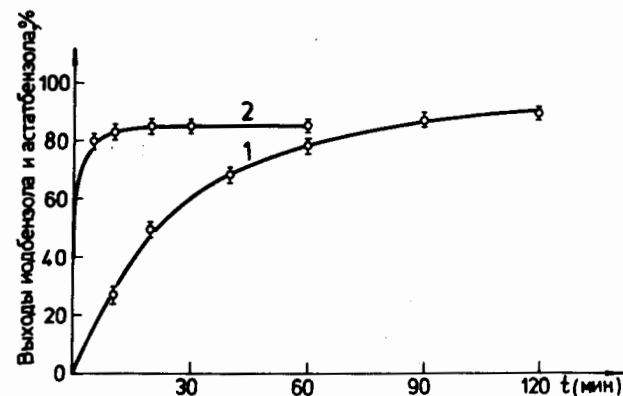
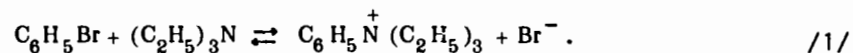


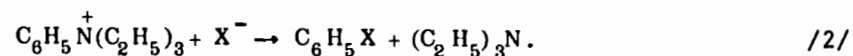
Рис.1. Кинетика реакций замещения брома иодом и астатом в бромбензоле при 210°C : 1 - $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br} - ^{131}\text{I}^- (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 3 моль.%; 2 - $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br} - \text{At}^- - \text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ 15 моль. %.

Кинетика реакции нуклеофильного замещения брома в бромбензоле $^{131}\text{I}^-$ в ацетонсодержащих растворах показана на рис.1.

Астатбензол оказалось возможным получить при проведении реакций в гомогенных аминсодержащих растворах. Коль скоро прямое бимолекулярное взаимодействие астатида с бромбензолом, приводящее к замещению брома, не происходит, реакция, очевидно, должна идти через промежуточные соединения, образующиеся с участием аминов. Нам представляется возможной следующая схема реакций: на первом этапе происходит образование аммониевого катиона в результате нуклеофильного замещения брома амином, например, триэтиламином /ТЭА/:



Фенилсодержащий катион аммония далее реагирует с астатидом или иодидом (X^-), претерпевая разложение гофмановского типа:



Такое представление о последовательности нуклеофильных реакций замещения позволяет понять причины, по которым в присутствии аминов становится возможным замещение брома астатом в бромбензоле и увеличение выходов иод- и астатбензола с повышением до некоторого уровня содержания аминов в реакционной

Таблица 2

Зависимость выходов иодбензола и аstatбензола в процессах замещения брома иодом и аstatом в бромбензоле от концентраций ПБА при температуре 210°C; продолжительность реакций - 2 ч.

Концентрация бутиламина /моль %/	Выходы	
	C_6H_5I	C_6H_5At
3,0	66,7 \pm 1,3	-
5,0	84,0 \pm 1,0	57,3 \pm 3,8
10,0	94,4 \pm 1,0	82,7 \pm 2,6
15,0	97,7 \pm 1,2	85,7 \pm 2,1
21,0	96,7 \pm 0,6	85,1 \pm 1,9
31,5	90,6 \pm 0,9	84,3 \pm 1,8
40,5	80,6 \pm 1,8	-
52,0	-	73,9 \pm 1,8

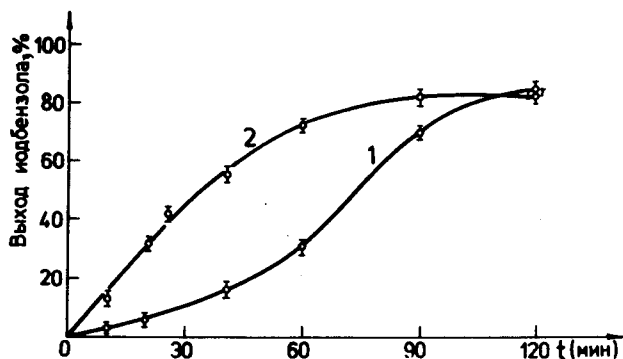


Рис.2. Кинетика реакций замещения брома иодом в системе $C_6H_5Br - ^{131}J^- - (C_2H_5)_3N$ 15 моль %, 210°C: кривая 1 - обычные условия, кривая 2 - после предварительного синтеза $C_6H_5N(C_2H_5)_3$.

смеси /табл.2/. Оно также помогает дать качественное объяснение появлению на кинетической кривой образования иодбензола в присутствии ТЭА участка, соответствующего индукционному пе-

Таблица 3

Выходы иодбензола и аstatбензола ($R_{C_6H_5X}$) в зависимости от природы используемых в качестве растворителей нуклеофилов аминов в процессах замещения брома иодом и аstatом в бромбензоле. Температура - 210°C, продолжительность реакций - 2 ч, концентрация аминов - 15 моль %

Амины	Выходы %/	
	C_6H_5I	C_6H_5At
Первичный бутиламин	97,7 \pm 1,2	85,7 \pm 2,1
Вторичный этиламин	-	79,5 \pm 1,7
Третичный этиламин	85,3 \pm 1,1	64,2 \pm 1,9

Таблица 4

Энергии активации процессов замещения брома иодом и аstatом в бромбензоле

Система	E /Ккал/моль/
$C_6H_5Br - J^- - (CH_3)_2CO$	28,9
$C_6H_5Br - J^- - (C_2H_5)_3N$	44,5
$C_6H_5Br - At^- - (C_2H_5)_3N$	26,7
$C_6H_5Br - At^- - (C_2H_5)_2NH$	5,2
$C_6H_5Br - At^- - C_4H_9NH_2$	4,1

риоду /рис.2, кривая 1/. Вероятно, в данном случае из-за стерических препятствий, связанных со строением третичного амина, реакция /1/ затруднена, и это определяет скорость всего процесса. Действительно, если сначала синтезировать фенолтриэтил-аммоний в бромбензольном растворе и, таким образом, исключить первый этап процесса, а затем добавить к раствору $^{131}J^-$, то на кинетической кривой, отражающей скорость реакции /2/, индукционного участка нет /рис.2, кривая 2/.

Исходя из представлений о влиянии на скорость реакции /1/ факторов, связанных со строением нуклеофила, можно предположить, что процесс образования аstatбензола с участием ПБА, для

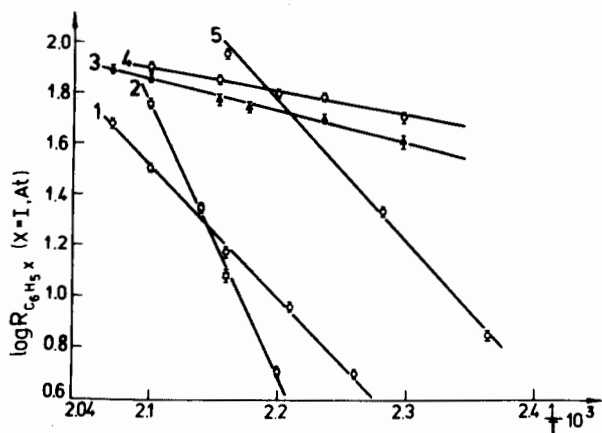


Рис.3. Выходы иодбензола и аstatбензола ($R_{C_6H_5X}$) в зависимости от температуры; продолжительность реакций - 1 ч:

- 1 кривая - $C_6H_5Br - At^- - (C_2H_5)_3N$ 15 моль %;
- 2 - $C_6H_5Br - ^{131}J^- - (C_2H_5)_3N$ 15 моль %;
- 3 - $C_6H_5Br - At^- - C_4H_9NH_2$ 15 моль %;
- 4 - $C_6H_5Br - At^- - (C_2H_5)_2NH$ 15 моль %;
- 5 - $C_6H_5Br - ^{131}J^- - (CH_3)_2CO$ 3 моль %.

которого стерические препятствия минимальны, будет быстрым. Экспериментальная проверка подтвердила это предположение: около 85% аstatбензола образуется за первые 10-15 мин реакции /рис.1, кривая 2/.

Очевидно, стерические препятствия ответственны и за пониженные выходы иод- и аstatбензола в реакциях нуклеофильного замещения, и за более высокие по сравнению с ПБА энергии активации процессов с участием ТЭА /табл.3,4/. Энергии активации были рассчитаны из данных о выходах иод- и аstatбензола при различных температурах в интервале 150-210°C /рис.3/.

В заключение следует отметить, что выполненные исследования реакций нуклеофильного замещения ультрамикрочастиц иода и астата с бромбензолом дали не только новые сведения о свойствах астата, но и новую эффективную методику получения аstatбензола и его производных, что, несомненно, будет полезно при разработке вопросов химии органических соединений пятого галогена.

Авторы выражают благодарность Ю.С.Короткину и Н.В.Пронину за организацию облучений на У-200, В.Доберенцу и М.Миланову за помощь при получении препаратов астата, В.И.Соболеву и А.М.Акимовой за техническое обеспечение проведения экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ингольд С.К. Теоретические основы органической химии. "Мир", М., 1973, с.352.
2. Müller J. Austral.J.Chem., 1969, 22, p.921.
3. Bunnett J., Zahler R. Chem.Revs., 1951, 49, p.273.
4. Шейн С.М., Иванова Т.М. Ж. орг.хим., 1979, 15, с.348.
5. Edwards J.O. J.Am.Chem.Soc., 1954, 76, p.1540.
6. Edwards J.O. ibid., 1956, 78, p.1819.
7. Edwards J.O., Pearson R.G. ibid., 1962, 84, p.16.
8. Мелвин-Хьюз Е.А. Равновесие и кинетика реакций в растворах. "Химия", М., 1979, с.326.
9. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. "Химия", Л., 1979, с.307.
10. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. "Высшая школа", М., 1978, с.123.
11. Афанасьев В.А., Заиков Г.Е. В мире катализа. "Наука", М., 1977, с.81.
12. Энтели С.Г., Тигер Р.П. Кинетика реакций в жидкой фазе. "Химия", М., 1973, с.332.
13. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. "Химия", М., 1973, с.92.
14. Мейке В.А. Руководство для преподавателей химико-аналитических лабораторий. Госгеолтехиздат, М., 1956.
15. Вaшарoш Л., Норсеев Ю.В., Халкин В.А. ОИЯИ, Р12-80-439, Дубна, 1980.
16. Vasaros L. et al. Radiochem.Radioanal.Lett., 1976, 27, No.5-6, p.329.

Рукопись поступила в издательский отдел
10 февраля 1981 года.