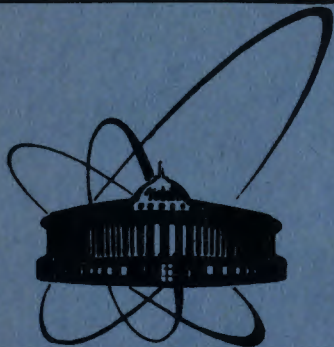


26/xii-83



Объединенный
институт
ядерных
исследований
Дубна

6792/83

P12-83-673

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

ИЗОМЕРЫ АСТАТТРИФТОРМЕТИЛБЕНЗОЛА

Направлено в журнал
"Radiochem. Radioanal. Letters"

1983

ВВЕДЕНИЕ

Ранее нами было показано, что реакция нуклеофильного замещения при повышенных температурах в растворах, содержащих алифатические амины, - быстрый и эффективный метод получения астатбензола^{1/}. Хорошо известно, что в производных галогенбензола нуклеофильное замещение ускоряется заместителями электронакцепторного типа, к которым, в частности, относится трифторметил-группа - CF₃. Следовательно, можно было ожидать, что в реакции астатида с изомерами галогентрифторметилбензола будут получаться соответствующие изомеры астаттрифторметилбензола. Такие соединения астата раньше не были получены. Настоящая работа посвящена их синтезу и изучению.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

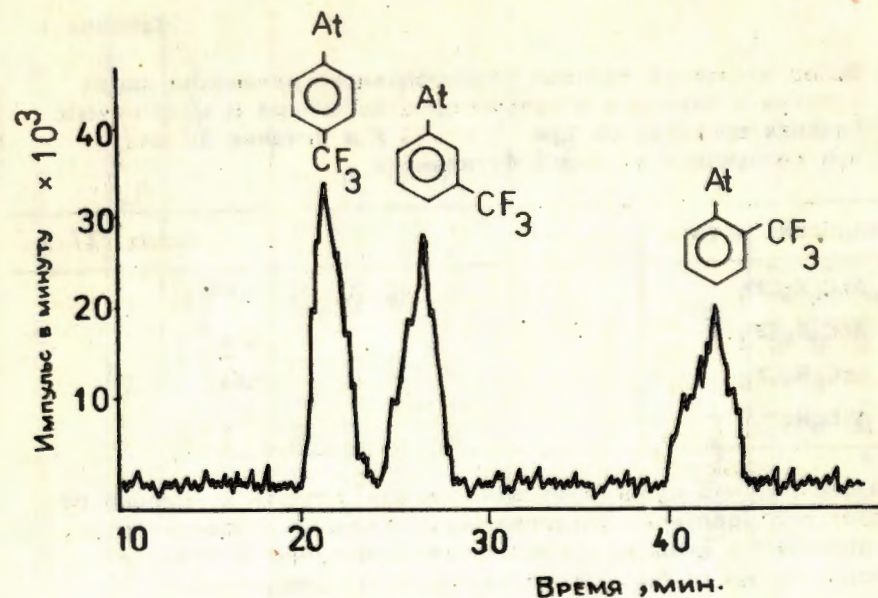
Астат получали в реакции висмута с α -частицами и выделяли по известной методике^{2/}. Исходным препаратом для проведения синтеза служил раствор астатида в первичном бутиламин^{1/}. В опытах использовали первичный бутиламин квалификации "х.ч.", Cl-, BrC₆H₅, o-, m-, p-IC₆H₄F и o-, m-, p-ClC₆H₄CF₃ фирмы Merck.

К раствору астатида в бутиламин добавляли соответствующие изомеры ClC₆H₄CF₃ в количестве 85 моль %. Полученную смесь в количестве ~100 мкл запаивали в стеклянной ампуле и нагревали при температуре 200°C+10°C в течение 30 мин. Синтезы всех изомеров AtC₆H₄CF₃ проводили по 3-4 раза. Анализ и идентификацию изомеров астаттрифторметилбензола проводили газожидкостной хроматографией на стеклянных колонках длиной 2 м с внутренним диаметром 4 мм, заполненных хромосорбом W-AW-DMCS, содержащим 6% бентона и 20% SF-96^{3/}. Данная жидкая фаза позволяла разделять изомеры астаттрифторметилбензола /см. рисунок/.

Для определения температуры кипения изомеров AtC₆H₄CF₃ использовали метод газожидкостной хроматографии. В качестве жидкой стационарной фазы был выбран Апиэзон-L, нанесенный в количестве 15% на твердую фазу W-AW-DMCS. Длина колонки 2 м, внутренний диаметр 4 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При указанных выше условиях нам удалось синтезировать все изомеры астаттрифторметилбензола, который был единственным про-



Разделение смеси изомеров AtC₆H₄CF₃ газожидкостной хроматографией. /Стеклянная колонка 4мх4 мм, хромосорб W-AW-DMCS, 6% бентона, 20% SF-96, T_c = 398 К, V_{He} = 100 мл/мин/.

дуктом реакции замещения. Замещения CF₃-группы не наблюдалось. Как видно из результатов, представленных в табл.1, выход изомеров AtC₆H₄CF₃ не превышал 40-45%, что на 10-20% ниже выхода AtC₆H₅, получаемого в тождественных условиях^{4/}. Следовательно, CF₃ не оказывала положительного влияния на нуклеофильное замещение хлора астатом. Не было также обнаружено и увеличения выхода параизомера, хотя заместители электронакцепторного типа /CF₃/ в параположении повышают выход продуктов нуклеофильного замещения.

Причина расхождения ожидаемых и экспериментальных результатов, очевидно, заключается в том, что в присутствии бутиламина нуклеофильное замещение идет в две стадии, согласно механизму, описанному в работе^{1/}.

Поскольку изомеры AtC₆H₄CF₃ были получены впервые, было интересно определить такие их физико-химические характеристики, как теплоту испарения и температуру кипения. Для определения теплоты испарения изомеров AtC₆H₄CF₃ / ΔH_v / мы одновременно измеряли их времена удерживания / t^* / и времена удерживания стандартных соединений / t^{**} / с хорошо определенной теплотой испарения / ΔH_v^* /. Измерения проводили при различных температурах колонки /T_c/ в интервале 453-488 К.

Таблица 1

Выход продуктов реакции нуклеофильного замещения хлора астатом в изомерах хлортриформетилбензола и хлорбензоле. Реакция проводилась при $T = 433$ К в течение 30 мин при содержании 15 моль% бутиламина

Соединение астата	Выход /%/
о - $\text{AtC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$	30+2
м - $\text{AtC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$	45+3
п - $\text{AtC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$	36+2
AtC_6H_5	55+4

Известно, что существует зависимость теплоты испарения от абсолютного удельного удерживаемого объема^{/5/}. Поэтому в случае одновременного анализа исследуемого соединения и стандарта эта зависимость может быть представлена в следующем виде:

$$\ln \frac{t'}{t''} = \frac{\Delta H_V' - \Delta H_V''}{RT_c} = \frac{\delta \Delta H_V}{RT_c} \quad /1/$$

Исходя из уравнения /1/, можно легко определить $\delta \Delta H_V$, графически и далее рассчитать величины ΔH_V исследуемых соединений. Величина теплоты испарения связана с температурой кипения T_b данного соединения полуэмпирической зависимостью /уравнение Кистяковского//6/:

$$\Delta H_V = \left(1 + \frac{2\mu}{100}\right) T_b (8,75 + R \ln T_b) \quad /2/$$

Следовательно, исходя из уравнения /2/, мы можем определить температуру кипения изучаемых веществ.

Достоверность данного метода определения теплоты испарения и температуры кипения была проверена на ароматических соединениях, для которых эти величины известны. Результаты представлены в табл.2. Наблюдается хорошее согласие в величинах, найденных по предлагаемому нами методу, с литературными. Расхождение составляет менее 1%. Такие относительные измерения с использованием стандартов позволяли исключить экспериментальные погрешности, сопровождающие определение абсолютных удельных объемов удерживания исследуемого вещества, и делали методику менее трудоемкой.

Данный метод был использован для определения величины теплоты испарения и температуры кипения изомеров астаттриформетилбензола. Результаты представлены в табл.3. При проведении расче-

Таблица 2

Результаты определения теплоты испарения, температуры кипения галогенбензолов и их производных относительно стандартных соединений

Температура колонки (К)	Стандартное соединение	T_b (К)	ΔH_V (кал/моль)	Исследуемое соединение	ΔH_V (кал/моль)	T_b (К)	Литерат./8/
403 - 428	BrC_6H_5	428	9240	ClC_6H_5	8660	$405,5 \pm 1,0$	405
423 - 458	о- $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{F}$	428	9290	о- $\text{IC}_6\text{H}_4\text{F}$	9930	$459,0 \pm 1,5$	458
" - "	м- $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{F}$	421	8920	м- $\text{IC}_6\text{H}_4\text{F}$	9760	$453,3 \pm 1,0$	454
" - "	п- $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{F}$	425	8821	п- $\text{IC}_6\text{H}_4\text{F}$	9540	$455,7 \pm 1,0$	456

Таблица 3

Величины теплоты испарения и температуры кипения изомеров $\text{AtC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$

Стандартное соединение	ΔH_V (кал/моль)	T_b (К)	Соединение астата	ΔH_V (кал/моль)	T_b (К)
о- $\text{IC}_6\text{H}_4\text{F}$	9930	458,0	о- $\text{AtC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$	10640 ± 70	485 ± 2
м- $\text{IC}_6\text{H}_4\text{F}$	9760	453,5	м- $\text{AtC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$	10370 ± 50	478 ± 1
п- $\text{IC}_6\text{H}_4\text{F}$	9540	456,5	п- $\text{AtC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$	10170 ± 10	481 ± 1

тов температуры кипения T_b по уравнению /2/ мы принимали, что величины дипольного момента μ о-, м- и п- $\text{AtC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ такие же, как и для соответствующих изомеров $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$: 2,0; 1,4 и 0,9/7/. Подобное приближение, по-видимому, допустимо, поскольку известно, что производные галогенбензола имеют близкие величины μ .

ЛИТЕРАТУРА

1. Vasaros L. et al. Radiochem. Radioanal. Lett., 1981, 47, p.313.
2. Doberenz V. et al. Radiochem. Radioanal. Lett., 1982, 52, p.119.
3. Vasaros L. et al. Radiochem. Radioanal. Lett., 1979, 27, p.329.
4. Vasaros L. et al. Radiochem. Radioanal. Lett., 1981, 47, p.403.
5. Laub R.J., Pecsok R.L. Physicochemical Applications of Gaschromatography. Wiley Intersc. Pub., New York, 1978, p.111.
6. Kistiakowsky W. Z. Phys. Chem., 1923, 107, p.65.
7. Осипов О.А., Минкин В.И., Горновский А.Д. Справочник по дипольным моментам. "Высшая школа", М., 1971.
8. Вайсбергер А. и др. Органические растворители. ИИЛ, М., 1958.

Рукопись поступила в издательский отдел
26 сентября 1983 года.

Вашарош Л. и др.

P12-83-673

Изомеры астаттрифтометилбензола

В реакции нуклеофильного замещения хлора на астат в аминоксодержащем растворе были синтезированы изомеры $\text{AtC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$. Идентификация полученных соединений и определение их температуры кипения T_b проведены методом газожидкостной хроматографии. T_b для о-, м-, п- $\text{AtC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ - 485 К, 478 К и 481 К соответственно.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1983

Vasaros L. et al.

P12-83-673

Astatotrifluoromethylbenzene Isomers

Ortho-, meta- and para- $\text{AtC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ isomers have been synthesized by means of nucleophilic replacement reactions in aminocontaining solutions. The obtained new astatooorganic compounds have been identified and their boiling points T_b determined using the gas-liquid chromatographic technique. T_b of о-, м-, п- $\text{AtC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ were found to be 485 K, 478 K and 481 K, respectively.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Problems, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1983

Перевод О.С.Виноградовой