

C4135

B-23



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

2469/84

P12-84-137

Л.Вашарош*, Ю.В.Норсеев, Д.Д.Нян,
В.А.Халкин, Н.К.Хуан

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ РАЗРЫВА
ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ УГЛЕРОД-АСТАТ
В ПРОИЗВОДНЫХ АСТАТБЕНЗОЛА

Направлено в журнал
"Radiochemical and Radioanalytical Letters"

* Центральный институт физических исследований,
Будапешт.

1984

Энергия разрыва химической связи углерод-астат (D_{C-At}) в органических производных астата представляет собой одну из важных физико-химических характеристик этих соединений. Она дает представление о прочности связи астата с углеродом в молекуле, что необходимо знать при оценке возможности получения новых биологически активных соединений этого элемента. Недавно^{/1/} эта величина была определена экспериментально с использованием термического кинетического метода^{/2,3/}. Метод определения энергии разрыва химической связи углерод-астат основан на допущении, что термическое разложение соединения астата происходит по следующей схеме:



где R' - ароматический или алифатический радикал.

Константу скорости (k) процесса термического разложения /1/ можно определить, исходя из кинетики этой мономолекулярной реакции:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{y}, \quad /2/$$

где y - доля соединения, оставшегося после термического разложения в течение t секунд.

Константа скорости реакции /1/ связана с энергией активации (E_a) и температурой (T) уравнением Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad /3/$$

Поскольку энергия активации реакции взаимодействия образовавшихся свободных радикалов близка к нулю, вторичные и параллельные реакции отсутствуют, а конечные продукты - образовавшиеся радикалы - не меняют своей конфигурации, то E_a численно равна D_{C-At} . Таким образом, если известны константы скорости термического разложения соединения астата для нескольких заданных температур, то величину D_{C-At} можно определить по уравнению /3/. Было найдено, что величина энергии разрыва химической связи углерод-астат в аstatбензоле равна /44,9±5,0/ ккал/моль. В этой работе /1/ высказано соображение, что поскольку в бром- и иодароматических соединениях величина D_{C-Hal} мало меняется в зависимости от присутствия других заместителей в бензольном ядре, то и в различных производных аstatбензола величина D_{C-At}

будет близка к /44,9±5,0/ ккал/моль. Однако такое предположение требует экспериментальной проверки, так как энергия разрыва химической связи углерод-астат значительно ниже, чем - углерод-иод /61 ккал/моль/, и влияние заместителей на величину D_{C-At} в производных аstatбензола может быть более значительным.

Настоящая работа посвящена экспериментальному определению величины энергии разрыва химической связи углерод-астат в производных аstatбензола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Астат был получен при бомбардировке металлического висмута α -частицами, ускоренными до 36 МэВ на ускорителе У-200 Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ. Выделение и очистка астата проводились по методике, подробно описанной в^{/4/}. Астатид-ион получался путем восстановления астата в водном растворе гидразин-гидратом. Водный раствор упаривался досуха и остаток растворялся в первичном бутилаmine /ПБА/.

Астатбензол и его производные /орто-, мета- и пара- $CH_3C_6H_4At$, FC_6H_4At , ClC_6H_4At , BrC_6H_4At , $CF_3C_6H_4At$ / были синтезированы по реакции нуклеофильного замещения брома /хлора/ в производных бром-/хлор/ бензолов в присутствии ПБА^{/5/} следующим образом.

В стеклянные ампулы, содержащие по 85 мкл изомеров бромтолуола, бромфторбензола, бромхлорбензола, дибромбензола и трифторметилбензола было добавлено по 15 мкл ПБА, содержащего астатид. Ампулы запаивались и нагревались в течение 30 мин при температуре $200^\circ C \pm 1^\circ C$. Для очистки полученных продуктов использовалась газожидкостная хроматография на колонке с апиезоном - L длиной 2 м /температура колонки $130-135^\circ C$ /. При выходе из хроматографической колонки аstatорганические соединения собирались в охлажденный до $-90^\circ C$ толуол.

Термическое разложение ультрамикрочастиц аstatорганических соединений проводилось при трех температурах: $383^\circ C$; $404^\circ C$ и $438^\circ C \pm 1^\circ C$ в пиролитической ячейке - трубке из кварцевого стекла - объемом ~ 10 см³. Один конец трубки закрывался пробкой из силиконовой резины, другой входил в хроматограф и присоединялся к колонке. Через ячейку и колонку с постоянной скоростью /100 мл/мин при нормальных условиях/ протекал газ-носитель гелий. Пиролитическая ячейка равномерно обогревалась трубчатой печью: среднеквадратичное отклонение от заданной температуры в рабочей части ячейки было $\pm 1,5\%$, а для центрального участка ячейки /75% от общей длины/ $\pm 1\%$.

Растворы аstatорганических соединений в толуоле, как рекомендуется в работе^{/2/}, в количестве 1-2 мкл вводились в пиролитическую ячейку микрошприцем через силиконовую пробку. Исходные соединения и продукты термического разложения током гелия выносились в газожидкостную стеклянную хроматографическую колонку.

длиной 2 м с внутренним диаметром 4 мм, заполненную хромсорбтом W/AW-DMCS, содержащим 6% бентона-34 и 20% SF-96. Хроматографирование проводилось при температуре 135°C, при которой, как известно, не происходит разложения ароматических соединений астата /1/.

Время пребывания вводимой пробы в пиrolитической ячейке определялось при каждой температуре по разности мертвого времени всей системы /пиrolитическая ячейка + колонка газового хроматографа/ и мертвого времени только хроматографической колонки. В наших экспериментах оно составляло 3-4 /±0,1/ с.

Экспериментальные данные, приведенные в таблице, представляют собой среднеарифметические величины со среднеквадратичными отклонениями, полученные при 5 и более вводах каждого соединения в пиrolитическую ячейку при заданной температуре. Погрешность при определении k составляет около 4%.

Таблица

Условия измерения константы скорости процесса термического разложения и значения энергии разрыва химической связи углерод-астат в производных астатбензола

Соединение	$T_{\text{пир}} / \text{K}$	Время пироллиза	Доля неразложившегося соединения астата /%/	$k, \text{с}^{-1}$	$D_{\text{C-Ar}} / \text{кДж/моль/}$
I	2	3	4	5	6
$\text{C}_6\text{H}_5\text{At}$	710	3,3	$18,8 \pm 2,3$	0,5081	$180,7 \pm 9,1$
	677	3,5	$64,8 \pm 1,6$	0,1230	
	657	3,7	$83,0 \pm 1,8$	0,0499	
o- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{At}$	710	3,3	$21,0 \pm 2,7$	0,4732	$180,7 \pm 9,8$
	677	3,6	$69,2 \pm 1,2$	0,1030	
	657	3,6	$86,0 \pm 2,0$	0,0419	
m- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{At}$	710	3,3	$21,1 \pm 2,4$	0,4670	$161,2 \pm 8,6$
	677	3,5	$64,5 \pm 1,2$	0,1080	
	657	3,7	$83,3 \pm 2,2$	0,0450	
p- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{At}$	710	3,3	$20,8 \pm 2,7$	0,4836	$181,8 \pm 9,5$
	677	3,4	$64,5 \pm 1,4$	0,1152	
	657	4,0	$88,6 \pm 2,1$	0,0304	
o- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{At}$	710	3,5	$17,3 \pm 2,8$	0,5030	$179,5 \pm 8,6$
	677	3,3	$66,0 \pm 1,6$	0,1250	
	657	3,8	$81,8 \pm 1,8$	0,0530	

Продолжение таблицы

I	2	3	4	5	6
m- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{At}$	710	3,4	$19,5 \pm 2,3$	0,4873	$179,9 \pm 9,0$
	677	3,3	$65,3 \pm 1,7$	0,1240	
	657	3,5	$83,5 \pm 1,4$	0,0511	
p- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{At}$	710	3,2	$20,0 \pm 1,7$	0,4864	$179,9 \pm 8,6$
	677	3,6	$65,7 \pm 1,4$	0,1190	
	657	3,6	$85,5 \pm 1,2$	0,0481	
o- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{At}$	710	3,4	$13,4 \pm 2,8$	0,5936	$173,6 \pm 8,6$
	677	3,5	$58,1 \pm 1,5$	0,1575	
	657	3,9	$76,2 \pm 1,7$	0,0730	
m- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{At}$	710	3,3	$12,7 \pm 2,9$	0,6263	$175,3 \pm 8,7$
	677	3,5	$58,4 \pm 1,4$	0,1534	
	657	3,6	$78,3 \pm 1,6$	0,0661	
p- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{At}$	710	3,3	$16,9 \pm 1,6$	0,5397	$179,5 \pm 9,1$
	677	3,4	$60,4 \pm 1,2$	0,1437	
	657	3,6	$79,3 \pm 1,8$	0,0644	
o- $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{At}$	710	3,4	$16,6 \pm 2,5$	0,5029	$176,1 \pm 7,9$
	677	3,6	$62,7 \pm 1,3$	0,1309	
	657	3,8	$82,2 \pm 2,0$	0,0522	
m- $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{At}$	710	3,2	$16,8 \pm 2,7$	0,5538	$177,0 \pm 8,6$
	677	3,6	$59,7 \pm 1,4$	0,1435	
	657	3,7	$82,7 \pm 2,3$	0,0516	
p- $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{At}$	710	3,4	$12,7 \pm 2,5$	0,6134	$178,2 \pm 9,3$
	677	3,6	$58,8 \pm 1,3$	0,1477	
	657	3,9	$79,3 \pm 1,7$	0,0595	
o- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{At}$	710	3,4	$13,0 \pm 2,2$	0,6100	$176,6 \pm 8,8$
	677	3,7	$60,4 \pm 1,3$	0,1372	
	657	3,9	$77,6 \pm 2,0$	0,0660	
m- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{At}$	710	3,2	$14,4 \pm 2,8$	0,6020	$177,0 \pm 8,6$
	677	3,5	$61,6 \pm 1,7$	0,1375	
	657	3,6	$78,1 \pm 1,3$	0,0680	
p- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{At}$	710	3,3	$12,6 \pm 1,9$	0,6345	$176,0 \pm 9,0$
	677	3,6	$58,7 \pm 1,4$	0,1503	
	657	3,9	$78,1 \pm 2,1$	0,0533	

РЕЗУЛЬТАТЫ

Значение величины энергии разрыва химической связи углерод-астат в аstatбензоле и его производных были определены исходя из температурной зависимости константы скорости процесса термического разложения /уравнение 3/ и представлены в таблице. Значение предэкспоненциального множителя A в уравнении Аррениуса /3/ для всех случаев оказалось близким $1,2 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$, что характерно для мономолекулярных реакций в газовой фазе. Путем стабилизации работы установки для пиролиза удалось значительно снизить погрешность измерения величины $D_{\text{C-At}}$ по сравнению с результатами, полученными в /1/.

Из данных, представленных в таблице, можно видеть, что величина энергии разрыва химической связи углерод-астат в производных аstatбензола в пределах экспериментальных погрешностей совпадает с $D_{\text{C-At}}$ в самом аstatбензоле. Присутствие заместителя не сказывается на прочности связи углерод-астат в любых ароматических соединениях астата.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вашарош Л. и др. ДАН СССР, 1982, 263, с.119.
2. Szwarc M. Chem.Rev., 1950, 47, p.75.
3. Butler E.T., Polanyi M. Trans.Farad.Soc., 1943, 39, p.19.
4. Doberenz W. et al. Radiochem.Radioanal.Letters, 1982, 52, p.119.
5. Vasaros L. et al. Radiochem.Radioanal.Letters, 1981, 47, p.313.

Вашарош Л. и др.
Определение энергии разрыва химической связи
углерод-астат в производных аstatбензола

P12-84-137

Термическим кинетическим методом определены величины энергии разрыва химической связи углерод-астат в ряде производных аstat-бензола. Показано, что эта величина мало меняется в зависимости от присутствия заместителей.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1984

Перевод авторов

Vasaros L. et al.
Determination of the C-At Bond Dissociation Energy
for Substituted Astatobenzenes

P12-84-137

The dissociation energy of the C-At bond ($D_{\text{C-At}}$) in a number of astatobenzene derivatives has been determined by pyrolytic methods. The values of $D_{\text{C-At}}$ for the astatoaromatic compounds investigated have been found to be independent upon the substituents and their relative position in the astatoaromatic system.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1984